BEITRÄGE

ZUR

KINETIK PHOTOCHEMISCHER REAKTIONEN

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

EMANUEL GOLDBERG

AUS MOSKAU

ACAD. LAND BAT. BERL.

LEIPZIG

JOHANN AMBROSIUS BARTH

1906

Angenommen von der mathemathisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Luther und Beckmann.

Leipzig, den 5. Februar 1906.

Der Prokanzellar.
Marx.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SONJA POSNJAK

GEWIDMET.

Inhalt.

Teil I.

Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte.

Seite

Einleitung 1
Literaturzusammenstellung 2
Technische Ausführung der Versuche 4
Vorläufige Versuche 8
Der Verlauf der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte 9
Untersuchung der Störungen im Reaktionsverlaufe 12
a) Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches 12
b) Einfluß der Reaktionsprodukte 14
c) Vorübergehende Bildung eines Katalysators während der Reaktion . 15
d) Beziehungen zur photochemischen Induktion 16
Einfluß des Luftvolums 17
Einfluß des Sauerstoffs auf den Reaktionsverlauf 18
Reaktion im Gasraume 20
Löslichkeit von Sauerstoff im Benzol 21
Sauerstofffreie Lösungen 22
Spezifische Sauerstoffwirkung auf photochemische Chlorreaktionen 23
Verbrauch des Sauerstoffs während der Reaktion 25
Zusammenhang zwischen den Induktionserscheinungen und dem Sauerstoffverbrauch 26
Zusammenhang zwischen der Aktivierung des Chlors im Lichte und dem Sauerstoffverbrauch 30
Erörterung der Resultate 32
Zusammenfassung 34

Teil II.

Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin im Lichte.

Theoretischer Verlauf einer photochemischen Reaktion 35
Bestimmung der wirksamen Farbe 38
Prüfung der Gültigkeit der theoretischen Annahmen 39
Untersuchung des Reaktionsverlaufs 41
Zusammenfassung 43

Teil III.

Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktionen . . 43
Zusammenfassung 47

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0085

Teil I.

Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte.

Einleitung.

Luther und Weigert[1]) haben neuerdings als Basis für photochemische Kinetik die Regel aufgestellt, daß die Geschwindigkeit photochemischer Vorgänge der pro Zeiteinheit chemisch absorbierten Lichtmenge proportional ist. Diese Regel kann man auch so ausdrücken, daß lichtempfindliche Stoffe sich an photochemischen Reaktionen stets mit der Ordnung gleich 1 beteiligen. Alle empirisch untersuchten Vorgänge folgen dieser Regel. Die einzige Ausnahme bildet der von Slator[2]) untersuchte Fall, nämlich die Addition von Chlor zu Benzol. Wie Slator gefunden hatte, ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion dem Quadrate der Chlorkonzentration direkt proportional. Das könnte aber nur dann der Fall sein, wenn die Reaktion zweiter Ordnung im Bezug auf Chlor ist und einen Ausnahmefall aus der oben erwähnten Regel bildet oder wenn die Absorptionsgesetze von Beer-Lambert in ihrer einfachen Gestalt keine Gültigkeit haben, d. h. wenn die Lichtabsorption proportional dem Quadrate der Chlorkonzentration ist.

Außerdem ist diese Reaktion noch in einer anderen Hinsicht interessant. Wie ich nämlich seinerzeit[3]) gezeigt habe, ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit aller bisher untersuchten Lichtreaktionen weit kleiner, als der Temperaturkoeffizient der anaktinischen[4]) Reaktionen. Der Temperaturkoeffizient

1) Luther und Weigert, Zeitschr. phys. Chem. **53.** p. 4.

2) Slator, Zeitschr. phys. Chem. **45.** p. 5.

3) Goldberg, Z. phys. Chem. **41.** p. 1.

4) Als anaktinisch bezeichne ich im folgenden solche Reaktionen, die im Dunkeln, also ohne Gegenwart von Licht vor sich gehen.

$\frac{K_{T+10}}{K_T}$ der photochemischen Reaktionen ist im Durchschnitt gleich 1,1 gegen 2,5 bis 3,5 bei anaktinischen Reaktionen. Nun hat Slator[1]) gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte stark mit der Temperatur wächst und zwar hat der Temperaturkoeffizient $\frac{K_{T+10}}{K_T}$ dieser Reaktion den Wert 1,5. Die Reaktion zwischen Chlor und Benzol bildet also auch in dieser Hinsicht einen einzigen Ausnahmefall.

Da Slators Versuche nur einen vorläufigen Charakter tragen und zudem seine Meßmethode die Gültigkeit der Beer-Lambertschen Gesetze involviert, so war eine ausführliche Untersuchung erwünscht.

Ich habe daher auf Anregung des Herrn Prof. Dr. R. Luther die Wiederholung des photochemischen Teiles der Arbeit von Slator vorgenommen, um speziell die Absorptionsverhältnisse und die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu studieren. Außerdem hoffte ich durch vergleichende Versuche mit anderen Stoffen, als Benzol, allgemeine Regelmäßigkeiten bei photochemischen Chlorierungen auffinden zu können.

Literaturzusammenstellung.

Die Literatur über die Chlorierungen im Lichte ist sehr umfangreich. Ohne Vollständigkeit zu beanspruchen, will ich hier nur diejenigen Arbeiten erwähnen, welche für die Erklärung der weiter mitgeteilten Versuchsergebnisse von Wichtigkeit sind.

Chlor wirkt auf alle möglichen organischen Stoffe im Lichte substituierend oder addierend ein; von diesen Reaktionen will ich nur die folgenden nennen: Chlor reagiert im Lichte mit Benzol,[2]) Toluol,[3]) Xylol,[4]) Mesitylen,[4]) Äthylbenzol,[4]) Sulfobenzid,[5]) Chlorbenzol,[6]) Essigsäure,[7]) Methan,[8]) Kohlenwasser-

1) Slator, l. c. p. 546.

2) Faraday, Annal. chim. phys. [2] **30.** 274; Mitscherlich, Pogg. Ann. **35.** 170.

3) Schramm, Berl. Ber. **18.** 608.

4) Radziewanowski und Schramm, Berichte d. Akad. d. Wissensch. Krakau. 1898. 61.

5) Matthews, Journ. Chem. Soc. **61.** 108.

6) Jungfleisch Zeitsch. f. Ch. 1868. 486.

7) Dumas, Ann. Chim. Phys. **73.** 75; Journ. prakt. Chem. **17.** 202.

8) Hofmann, Lieb. Ann. **102.** 1.

stoffen der Reihen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2},[1]) Alkohol,[2]) Methyläther[3]) usw. usw.

Von den anorganischen Reaktionen im Lichte sind seit sehr langer Zeit die zwischen Chlor und Wasserstoff,[4]) Chlor und Wasser, Chlor und Kohlenoxyd bekannt, resp. quantitativ untersucht.[5]) An der ersteren dieser Reaktionen sind alle photochemischen Gesetze entdeckt und geprüft worden.

Von den oben erwähnten organischen Reaktionen ist nur die Addition von Chlor zu Benzol quantitativ von Slator untersucht worden. Über die Addition von Chlor zu Benzol finden sich in der Literatur folgende Angaben: Chlor kann man in zweierlei Weise zu Benzol addieren, entweder direkt im Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur[6]) oder ohne Mitwirkung von Sonnenlicht unter Verwendung von siedendem Benzol.[7])

Wie weiter unten gezeigt werden wird, sind diese beiden Methoden identisch, d. h. es handelt sich in beiden Fällen um eine photochemische Reaktion, nur wird durch Anwesenheit von siedendem Benzol die photochemische Empfindlichkeit so weit erhöht, daß die übliche Laboratoriumsbeleuchtung ausreicht. Die Gründe für diese Empfindlichkeitssteigerung werden ausführlich in dieser Arbeit besprochen.

Außerdem existiert noch eine dritte Darstellungsmethode: Chlor wird addiert durch Benzol beim Durchleiten im Dunkeln von Chlor in eine 1 % Natronlösung, über der etwas Benzol geschichtet ist.[8]) Wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, geht diese Reaktion tatsächlich auch in absoluter Dunkelheit vollkommen glatt vor sich. Über den Mechanismus dieser Reaktion lassen sich zurzeit nur Vermutungen anstellen (vergl. Seite 34). Die Addition von Chlor zu Benzol im Lichte geht verhältnismäßig glatt vor sich; es bilden sich dabei gleichzeitig α- und β-Benzolhexachloride; über die Mengenverhältnisse dieser beiden Verbindungen fehlen nähere An-

1) Römer, Lieb. Ann. **233.** p. 172.

2) Schmidt, Journ. pr. Chem. [2]. **19.** 393.

3) Cahour, C. R. **23.** p. 1070, 1846.

4) Eine vollständige Literaturzusammenstellung findet sich bei Mellor, Journ. Chem. Soc. **79.** p. 216.

5) Mehr qualitativ ist ferner von Cordier, Monatsh. für Chemie. **21.** p. 660. 1900 die Photochemie der Einwirkung von Chlor auf Silber und Kupfer studiert.

6) Faraday, Mitscherlich l. c.

7) Lesimple, Lieb. Ann. **137.** p. 123.

8) Slator, l. c. ferner eigene Versuche.

gaben; die Bildung von Substitutionsprodukten geht ohne Gegenwart von Katalysatoren im Lichte nahezu gar nicht vor sich und die Spur der bei der Lichtreaktion sich bildenden Salzsäure ist wohl nur auf eine ganz geringe Verunreinigung der Flüssigkeit durch einen Katalysator zu schieben.[1])

Die Reaktion zwischen Chlor und Benzol gehört zu den relativ wenigen, die so lichtempfindlich sind, daß sie eine Verwendung von künstlichem Lichte (Bogenlicht, Uviollicht) gestattet. Dies ist selbstverständlich für eine quantitative Untersuchung von großem Wert.

Technische Ausführung der Versuche.

Meine Aufgabe bestand, wie schon erwähnt, darin, unter möglichst definierten Licht- und Konzentrationsverhältnissen den Verlauf der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte zu studieren.

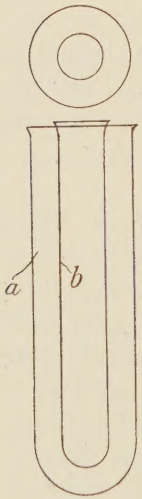

Fig. 1.

Da es von vornherein nicht ausgeschlossen war, daß die von Slator gefundenen Ergebnisse in prinzipiellen Fehlern der Slatorschen Untersuchungsmethode begründet waren, so wurde eine ganz besondere Sorgfalt angewandt, um solche Fehler auszuschließen.

Die Untersuchungen von Slator waren zum Teil in dünnen Glasröhren ausgeführt. Gegen die Anwendung solcher Gefäße spricht in erster Linie folgender Grund. In solchen runden Gefäßen lassen sich gar keine quantitativen Absorptionsversuche ausführen und gerade auf solche sollte in erster Linie die Aufmerksamkeit gerichtet werden. Die Verteilung des Lichtes in solchen dünnen Röhren ist eine ganz eigentümliche und kann sogar zu eigenartigen Komplikationen Anlaß geben. So z. B. zeigt ein einfacher Versuch, daß bei Verwendung konzentrischer Röhren (Fig. 1) unter Umständen die Reaktionsgeschwindigkeit im äußeren Gefäß *a* kleiner ist, als im inneren *b*, trotzdem scheinbar die Lichtstärke größer im äußeren Gefäße sein sollte.

Dieses etwas paradoxe Ergebnis erklärt sich durch Konzentrierung des Lichtes infolge der Brechung des Lichtes beim Eintritt in das äußere Gefäß.

Weiterhin habe ich eine besondere Sorgfalt auf gutes Durchrühren des Reaktionsgemisches verwandt, da die entstehende Benzol-

1) Matthews, Journ. Chem. Soc. **59**. p. 166.

hexachloridlösung ein viel größeres spezifisches Gewicht hat, als Benzol, und daher beim Belichten einer Chlorlösung im Benzol in Schlieren zu Boden sinkt und sich dort als farblose Lösung ansammelt. Hierdurch wird die dem Lichte ausgesetzte Fläche des chlorhaltigen Gemenges verringert.

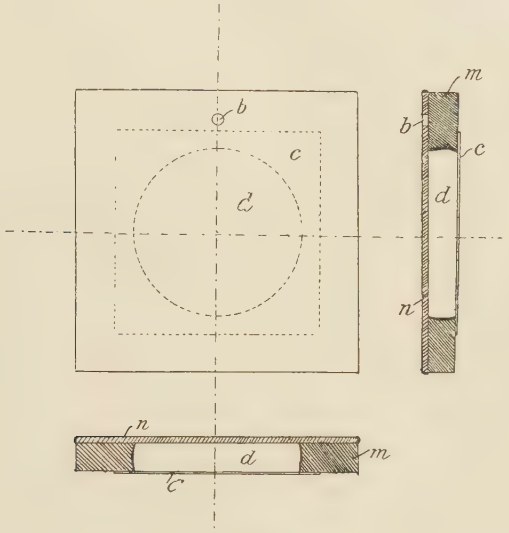

Fig. 2.

So sind die Bedingungen für ein Reaktionsgefäß im vorliegenden Falle die folgenden:

Vollkommene Luftdichtigkeit,
Planparallelität,
Einrichtung zum Durchrühren,
Stirnwände aus Quarz oder möglichst dünnem Glas.

Nach vielen Versuchen bin ich zu der folgenden Form dieser Gefäße gelangt, welche sich auch vollkommen bewährt hat. Die Gefäße bestehen aus einer dicken Spiegelglasplatte *m* (Dicke ca. 6—8 mm), welche in der Mitte eine große runde Durchbohrung (ca. 60—70 mm Durchmesser) hat (Fig. 2 *d*). An diese Spiegelglasplatte ist von einer Seite eine ganz dünne (0,8 mm) Glasplatte *c* an den Bändern gekittet. Durch diese Stirnplatte erfolgt die Belichtung. Von der Rückseite wird auf die Spiegelglasplatte eine dickere (2—3 mm) Platte *n* ebenfalls aus Spiegelglas aufgeschoben. Hierdurch resultiert ein innerer Hohlraum *d* von ca. 20—25 ccm. Diese verschiebbare Rückwand *n* trägt ein kleines Loch *b*, so daß bei

geeigneter Lage dieser Platte *n* eine Kommunikation mit dem inneren Raume möglich wird.

Das Gefäß kann in der in Fig. 3 skizzierten Lage gefüllt (*A*) und entleert (*B*) werden. Nachdem das Gefäß gefüllt ist, wird die rückwärtige Platte *n* ein Stück weitergeschoben, wodurch die in der großen Durchbohrung *d* befindliche Flüssigkeit von der Luft abgeschlossen wird. Die Rückwand hält durch Kapillarkraft ohne jede Verkittung so gut, daß auch nach mehreren Stunden kaum ein Kubikzentimeter Luft in das Gefäß eindringt. Zum Entleeren legt man das Gefäß so, daß das kleine Loch *b* in der Rückwand nach unten kommt, schiebt die dünne Glasplatte *n* ein Stück nach oben und nimmt mit der Pipette die nötige Menge der Flüssigkeit heraus.

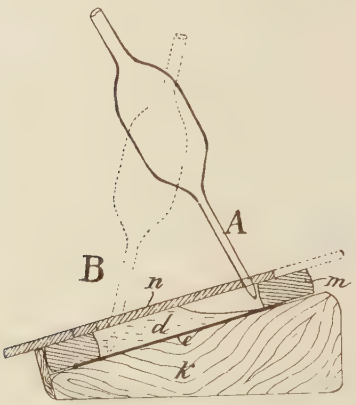

Fig. 3.

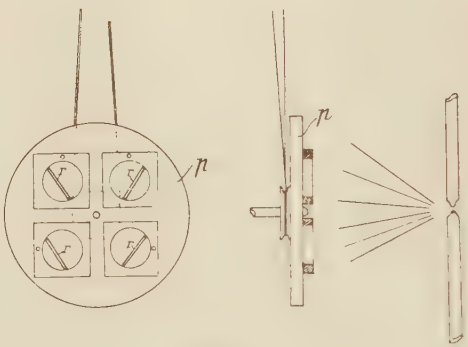

Fig. 4.

Beim Einfüllen und Entleeren müssen die Gefäße auf einer schwach geneigten Unterlage *K* liegen.[1])

Bei der Belichtung werden die Gefäße auf einer großen Holzscheibe *p* (Fig. 4) befestigt, welche vor der Lichtquelle aufgestellt und durch ein Elektromotor in dauernde langsame Rotation versetzt wird.

Das Durchmischen der Flüssigkeit wird durch ein Glasstäbchen *r* (Fig. 4) besorgt, welches vor dem Anlegen der Rückwand in das Gefäß hereingelegt wird und welches beim Rotieren der Gefäße seine Lage immerwährend ändert und dadurch die Flüssigkeit dauernd

1) Die beschriebenen Gefäße können auch für wässerige Lösungen verwandt werden, wie es auch bei den im zweiten Teile beschriebenen Versuchen geschehen ist. Doch reichte die Kapillarkraft zum Festhalten der Gefäße nicht mehr aus, so daß dieselben außerdem durch Gummiringe zusammengehalten wurden.

durchmischt. Das Rotieren der Gefäße auf einer solchen Scheibe hat den großen Vorteil, daß bei Anwendung einer punktförmigen (Bogenlicht) oder linienförmigen (Uviollampe) Lichtquelle die durchschnittliche Lichtstärke in allen Gefäßen die gleiche ist, was zu vergleichenden Versuchen unbedingt notwendig ist.

Von den bekannten im Handel befindlichen (Leybold'schen) zusammengekitteten Gefäßen haben die beschriebenen den großen Vorzug, daß sie sich ohne weiteres auseinandernehmen und reinigen lassen, was bei zusammengekitteten Gefäßen unmöglich ist. Weiterhin lassen sich die neuen Gefäße rotieren und sind sehr billig und gleichmäßig herzustellen, was bei vergleichenden Versuchen, wo immer eine ganze Reihe von Gefäßen nötig ist, von großem Vorteil ist.

Was die Luftdichtigkeit der Gefäße anbetrifft, so war sie so groß, daß eine Konzentrationsänderung der Lösung durch Verdampfung des Benzols oder Verflüchtigung des Chlors so gut wie ausgeschlossen war. Jedoch hielt kein Gefäß absolut dicht und schon infolge der Temperaturveränderungen sickerte ganz langsam Flüssigkeit heraus, wobei von oben Luft eintrat. Doch da die Luftblase auch nach Stunden höchstens 1 ccm groß war, so schien ein Einfluß von dieser Seite ausgeschlossen. Wie sich später herausgestellt hat, spielt gerade diese eintretende Luft eine große Rolle.

Als Lichtquelle wurde in den allermeisten Versuchen eine Differentialbogenlampe von 50 Volt und 10 Ampère, in einigen Versuchen eine Uviollampe von Schott mit einer Stromstärke von $2^1/_2$ Ampère benutzt.

Zur Bereitung der Lösungen wurde Kahlbaum'sches „thiophenfreies" Benzol verwandt, welches kurz vorher über metallischem Natrium destilliert und über trockenem Chlorcalcium aufbewahrt wurde. Auf die Trockenheit des Benzols wurde ganz besondere Sorgfalt angewandt, da schon bei Gegenwart von Spuren von Wasser das im Lichte gebildete Benzolhexachlorid das Entstehen einer trüben Emulsion verursacht.[1]) Das Chlor wurde aus Kaliumbichromat und Salzsäure gewonnen, durch zwei Waschflaschen mit Wasser, eine Chlorcalciumröhre und zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure durchgeleitet und im Benzol im Dunkeln gelöst.

Die so hergestellte Lösung wurde direkt aus der Aufbewah-

1) Übrigens zeigten spätere Versuche, daß ein Überschuß von Wasser auf die Reaktion keinen Einfluß hat.

rungsflasche, die wie eine Spritzflasche eingerichtet war, in die oben beschriebenen Belichtungsgefäße bei gelbem Lichte eingefüllt.

Wegen der Flüchtigkeit des Chlors konnte der Reaktionsverlauf nicht durch sukzessive Analysen der Flüssigkeit in einem einzigen Gefäß studiert werden, sondern es mußte für jede Titration ein besonderes Gefäß belichtet werden. Auf die Gleichheit verschiedener Gefäße wurde besondere Sorgfalt angewandt und bei parallelen Versuchen die Gefäße vertauscht.[1])

Zur Analyse wurde aus den Gefäßen eine bestimmte Menge der Flüssigkeit herausgenommen mittels einer Pipette von Jakowkin,[2]) welche sich vorzüglich bewährt hat. Die Flüssigkeit wurde in eine Stöpselflasche einpipettiert, mit $^1/_2$ normalem Jodkalium und kleiner Menge von Salzsäure versetzt und unter starkem Schütteln mit ca. $^1/_{20}$ n. Natriumthiosulfatlösung titriert. Zur Bestimmung des Endpunktes der Titration brauchte man keine Stärke anwenden, da schon eine Spur von Jod dem Benzol eine genügende Färbung erteilt.[3])

Um genügende Konstanz der Bogenlampe zu erzielen, habe ich sie immer wenigstens eine halbe Stunde vor dem Anfange des Versuchs angezündet und immer gewartet, bis die Stromstärke auf ihren konstanten Wert von $8^1/_2$ Ampère gesunken war. Einzelne Reihen von Versuchen wurden zur besseren Vergleichbarkeit, soweit es möglich war, mit Chlorlösungen, welche mit demselben Chlor bereitet waren und mit denselben Bogenlampenkohlen ausgeführt.

Vorläufige Versuche.

Schon bei den ersten Versuchen stieß ich auf große Schwierigkeiten. Bei gleichzeitiger Belichtung einiger Gefäße in ganz denselben Bedingungen konnte ich nicht immer gleiche Endtiter erhalten. Bald erhielt ich ziemlich gute Übereinstimmung der verschiedenen Gefäße untereinander, bald zeigten aber dieselben Gefäße bei scheinbar ganz denselben Bedingungen verschiedene Endtiter.

Die Ursache dieser mangelhaften Reproduzierbarkeit konnte in

1) Dabei stellten sich viel später bei Durchsicht des umfangreichen Versuchsmaterials gewisse Regelmäßigkeiten heraus, in dem Sinne, daß nämlich eine bestimmte Kombination von Hohlkörper und Rückwand stets dieselben Abweichungen ergab.

2) Jakowkin, Zeitschr. phys. Chem. **29.** p. 626.

3) Schwezow, Zeitschr. anal. Chem. **44.** p. 85.

der Inkonstanz der aktiven Lichtstrahlen liegen. Es wurden deshalb verschiedene Lichtquellen (Tageslicht, Bogenlampe, Uviollicht) ausprobiert.

Wegen der oben (Seite 3) erwähnten Wirkung alkalischer Lösungen auf die Benzolhexachloridbildung schien ein Einfluß des Wasserglaszinkoxydkittes nicht ausgeschlossen. Es wurden daher nacheinander verschiedene Kitte systematisch verglichen (Gelatine, Fischleim, Gummi, Paraffin $+ P_2O_5$, Wasserglas $+ ZnO$ usw.) ohne positives Resultat.

Da ferner eine verschiedene selektive Absorption der einzelnen vorderen Glasplatten nicht ausgeschlossen war, so wurden auch diese systematisch variiert, indes ergaben sich auch hier keinerlei Fingerzeige für die mangelhafte Reproduzierbarkeit.

Ebenso erfolglos wurde der Einfluß der Darstellungsmethoden von Chlor, der Anwesenheit von Wasser und Salzsäure, der Erwärmung der Gefäße durch Lichtstrahlen untersucht.

Nach all diesen vergeblichen Bemühungen, die unbekannten Störungen zu eliminieren, blieb mir nichts anderes übrig, als jeden Versuch doppelt oder dreifach auszuführen und nur wenn beide resp. alle drei Versuche gleiche Resultate ergaben, die gefundenen Zahlen als reell anzusehen.

Aber auch die so gefundenen Zahlen lagen weit ab von dem, was ich erwartet habe, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird

Der Verlauf der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte.

Die Kurven, welche den Verlauf der Reaktion darstellen, haben ein unerwartetes Aussehen, wie die Fig. 5 zeigt.

In der Tabelle 1, deren Zahlen zur Konstruktion der Kurven der Fig. 5 gedient haben, ist in der Kolumne t die verflossene Zeit in Minuten, in der Kolumne C_t die Konzentration in Millimolen pro Liter angegeben.

Tabelle 1.

t	C_t	C_t	C_t	C_t	C_t
0	85,0	61,8	45,6	33,1	19,0
20	71,3	51,1	35,4	24,5	13,6
40	58,5	40,3	25,6	17,2	10,1
60	33,0	25,4	17,9	11,4	7,3
80	4,4	1,9	3,1	5,8	5,1

In der Fig. 5 ist C_T als Funktion von t dargestellt. Schon der Anblick dieser Kurve zeigt, daß der Reaktionsverlauf nicht mit Hilfe der üblichen photochemischen Gesetze dargestellt werden kann.

Noch schärfer tritt das in den Fig. 6 und 7 hervor, wo die Geschwindigkeit $\frac{dC}{dt}$ als Funktion von t (Fig. 6) und C_T (Fig. 7) verzeichnet ist. Man sieht sofort, daß die Geschwindigkeit keine eindeutige Funktion der Chlorkonzentration ist, sondern von dem Anfangsgehalte des Chlors abhängt. Während bei kleinen Anfangskonzentrationen die Geschwindigkeit mit sinkender Chlorkonzentration

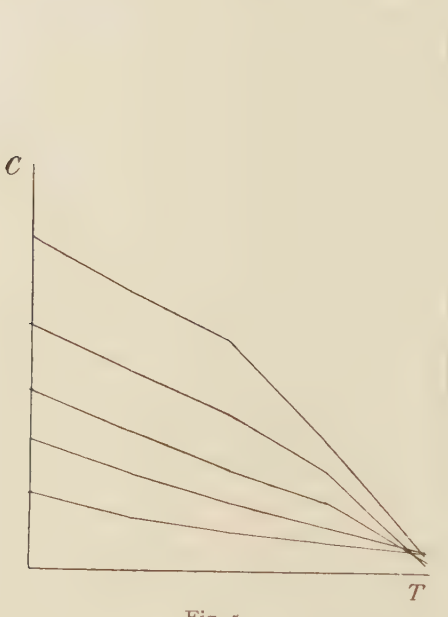

Fig. 5.

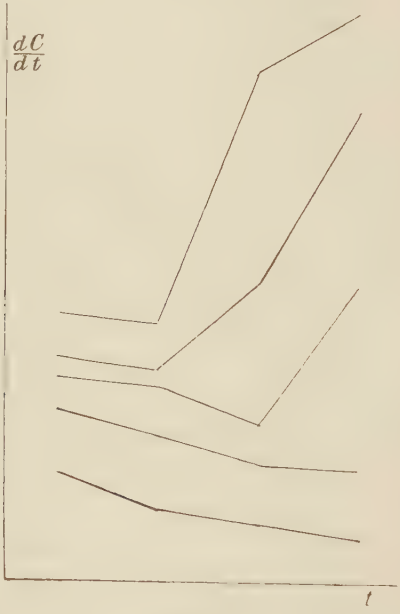

Fig. 6.

sinkt, ist ein gerade umgekehrtes Verhalten bei hohen Chlorkonzentrationen zu bemerken. Die Geschwindigkeit nimmt dabei bei sinkender Chlorkonzentration zu.

Um zu sehen, ob diese Regelmäßigkeit tatsächlich vorhanden ist, machte ich einige Versuche bei noch höheren Anfangskonzentrationen des Chlors. Diese Versuche zeigten eine besonders schlechte Reproduzierbarkeit. Indes ergab sich aus vielen Versuchen, daß die Erscheinung der Selbstbeschleunigung in noch erhöhtem Maße auftritt.

Die Reaktion schien in zwei Stufen zu verlaufen: in der ersten Stufe ging die Reaktion langsam vor sich, bis zu einem gewissen

Zeitpunkte, wo mit einem Male die Geschwindigkeit sich so stark vergrößerte, daß die ganze Chlormenge in einer sehr kurzen Zeit in die Reaktion eintrat. Einfach mit dem Auge ließ sich die Entfärbung der Flüssigkeit erfolgen. Die Kurve des Reaktionsverlaufs hatte annähernd die Form der Fig. 8.

Da, wie erwähnt, diese Erscheinung sehr schlecht reduzierbar war, so versuchte ich mich auf eine andere Weise von den Verschiedenheiten der einzelnen Gefäße frei zu machen. Es wurde die plötzliche Entfärbung photographisch verfolgt. Ein Streifen photo-

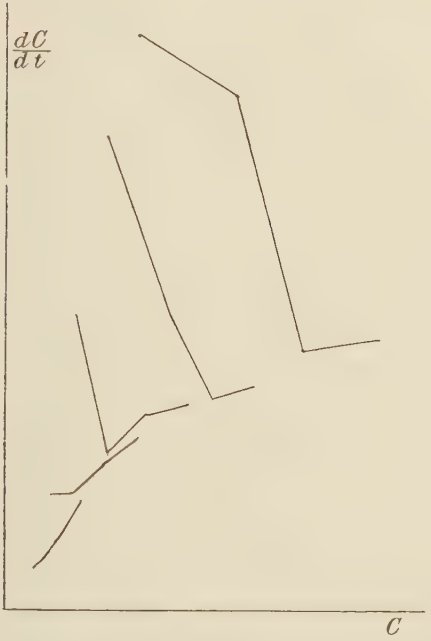

Fig. 7.

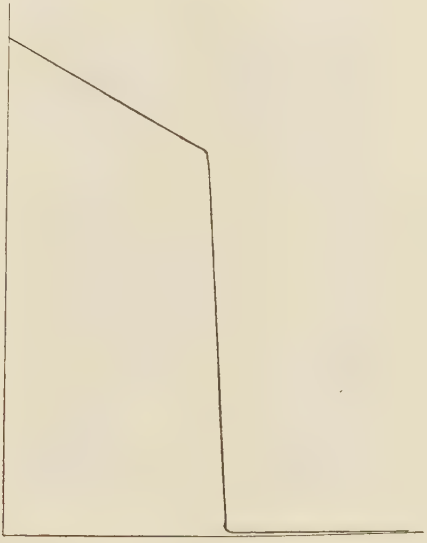

Fig. 8.

graphischen Papiers wurde hinter der Küvette gelegt und jede Minute ein Stück weitergeschoben. Der Streifen hatte nach Beendigung des Versuchs folgendes Aussehen (Fig. 9):

In den ersten Minuten wurde das Licht vollkommen verschluckt, das Papier blieb beinahe weiß, bis zu einem gewissen Zeitpunkte, wo im Verlaufe von zwei Minuten eine gänzliche Aufhellung eintrat und das Papier sich sehr stark bräunte. Von diesem Moment blieb die Bräunung konstant.

Diese Methode wurde noch in der Weise verbessert, daß anstatt der aktinometrischen Messung des Gesamtlichtes eine spektro-

photographische Messung vorgenommen wurde. Zu diesem Zwecke wurde eins von den oben beschriebenen Reaktionsgefäßen mit der

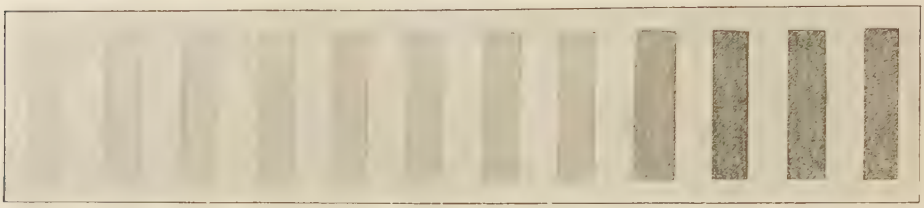

Fig. 9.

Fig. 10.

Flüssigkeit gefüllt, so aufgestellt, daß es zwischen der Bogenlampe und dem Spalt des Spektrophotographen sich befand. Während die Reaktion zwischen Chlor und Benzol im dauernd rotierenden Gefäß vor sich ging, machte ich fortwährende photographische Aufnahmen der Absorptionsspektra. Wie die photographischen Aufnahmen in der Fig. 10 zeigen, war das Absorptionsband während der ersten Stufe der Reaktion sehr lang und erstreckte sich von λ 410 bis nach dem ultravioletten Ende. Bei der Fortschreitung der Reaktion zog sich das Absorptionsband in einem bestimmten Moment sehr schnell nach dem ultravioletten Ende zusammen und verschwand endlich aus dem Bereiche des Spektrographen. Diese Spektrographien deuten auch auf eine Reaktionskurve, wie sie in der Fig. 8 gezeichnet ist.

Untersuchung der Störungen im Reaktionsverlaufe.

a) Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches.

Die oben erwähnte rätselhafte Erscheinung konnte eventuell in der stärkeren Erwärmung der Flüssigkeit durch die stärkere Absorption der konzentrierteren Lösung ihren Grund haben.

Slator[1]) hatte nämlich bei seiner Untersuchung gefunden, daß die Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte einen auffallend großen Temperaturkoeffizienten im Vergleich mit anderen photochemischen Reaktionen hatte. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion betrug nach Slator $\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1{,}5$.

Da die oben beschriebenen Versuche bei der elektrischen Bogenlampe, die eine ziemlich beträchtliche Wärmestrahlung besitzt, ausgeführt waren, und da die Verwendung eines Thermostaten infolge technischer Schwierigkeiten ausgeschlossen war, so schien es von vornherein wahrscheinlich, daß die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Stufe der Reaktion durch eine Temperatursteigerung verursacht wurde. Zur Ermittelung dieser Temperatursteigerung wurde in einem der Gefäße anstatt des Glasstäbchens zum Durchmischen der Flüssigkeit ein 4 cm langes Thermometer nach Anschütz eingeschlossen, um die Temperatur während der Reaktion zu verfolgen. Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Temperatursteigerung in keinem Falle so groß war, daß man durch dieselbe die geschilderten Abweichungen erklären könnte. Doch habe ich bei allen weiteren Versuchen einen Filter für Wärmestrahlen angewandt, welcher aus einer planparallelen mit Wasser gefüllten Glasküvette bestand, die in den Gang der Strahlen der Bogenlampe eingeschaltet war. Wie die Tabelle 2 zeigt, war dann die Temperatursteigerung viel kleiner:

Tabelle 2.

Entfernung des Reaktionsgefäßes von der Bogenlampe ca. 35 cm. Wärmefilter: Wasserschicht von 11 mm Dicke.

	ohne Wasserfilter	mit Wasserfilter
Anfangstemperatur	22°	20°
Temperatur nach einer Belichtungsdauer von 40 Minuten	27°	22°

Da aber auch durch Verwendung eines Wärmefilters der charakteristische Verlauf der Reaktion nicht geändert wurde, so mußte die Ursache in chemischen Eigentümlichkeiten gesucht werden.

Am nächsten lag die Untersuchung der Einwirkung der Reaktionsprodukte.

1) Slator, l. c. p. 546.

b) Einfluß der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionsprodukte könnten den Reaktionsverlauf in der Weise optisch beeinflussen, daß sie irgendwie die Absorption des Lichtes in dem System verändern. Dies wurde durch eine einfache spektrophotographische Untersuchung geprüft. Es erwies sich, daß die Reaktionsprodukte keine Absorptionsbanden haben, sondern daß die Benzolchlorlösung nach der Reaktion nicht mehr Licht absorbiert, als reines Benzol. In der Fig. 11 sind die Absorptionsspektra des leeren Reaktionsgefäßes (2), des reinen Benzols in diesem Gefäß (3), des durchreagierten Gemisches (4), einer $^1/_6$-normalen Lösung von Chlor in Benzol vor der Reaktion (5) und das reine Spektrum der

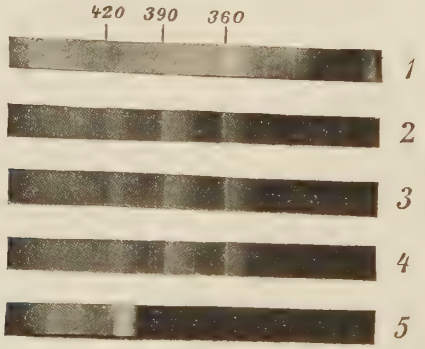

Fig. 11.

elektrischen Bogenlampe (1) photographisch abgebildet. Es ist aus diesen Aufnahmen direkt zu ersehen, daß, während eine $^1/_6$ *n* Chlorlösung das ganze ultraviolette Licht bis zur Wellenlänge λ 410 verschluckt[1]), das durchreagierte Gemisch, ebenso wie das reine Benzol alles Licht, welches durch die Glasstirnwände des Reaktionsgefäßes durchgeht, auch hindurchläßt.

Nun war es noch zu prüfen, ob die Reaktionsprodukte einen rein chemischen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde eine konzentrierte Chlorlösung in Benzol (ca. $^1/_2$ *n*) so lange belichtet, bis das ganze Chlor verschwunden war und dann eine bestimmte Menge von diesem durchreagierten Gemisch zu einer frischen Chlorlösung zugesetzt. Ebensolch eine

1) Da ich Absorptionsküvetten aus Glas gebraucht habe, so erstreckte sich der ultraviolette Teil meiner Spektrographien nur bis λ 300.

Menge von reinem Benzol wurde zu einer anderen Portion einer Chlorlösung zugesetzt. So erhielt ich zwei Lösungen, welche eine gleiche Anfangskonzentration von Chlor hatten, aber von denen die eine Reaktionsprodukte enthielt, die andere aber nicht. Bei gleichzeitiger Belichtung konnte ich keinen Unterschied in dem Reaktionsverlaufe bemerken, wie die folgende Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3.

Belichtung: 35 Min. bei Bogenlampe.

Reaktionsgemisch	Anfangskonzentration	Endkonzentration	ΔC
	in Millimolen pro Liter		
ohne Reaktionsprodukte . .	11,8	7,9	3,9
mit Reaktionsprodukten . .	11,8	7,8	4,0

So wurde die Frage über den Einfluß der Reaktionsprodukte auf den Reaktionsverlauf im verneinenden Sinne entschieden.

Nicht unmöglich war es, daß die stets, wenn auch in kleiner Menge sich bildende Salzsäure einen beschleunigenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf hatte. Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, daß das nicht der Fall ist. Ebensowenig übt auch im Überschuß vorhandenes Wasser einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion aus.

c) Vorübergehende Bildung eines Katalysators während der Reaktion.

Es lag aber noch die Möglichkeit des Einflusses intermediärer Reaktionsprodukte vor. Es könnte während der Reaktion ein Katalysator gebildet werden, der aber im Laufe der weiteren Reaktion wieder verzehrt wird und in den definitiven Produkten nicht vorhanden ist.

Daher versuchte ich ebenfalls mittelst spektrophotographischer Aufnahmen mir über die Anwesenheit eines solchen Katalysators Klarheit zu verschaffen. Es wurden in verschiedenen Stadien der Reaktion spektrophotographische Aufnahmen gemacht in der auf S. 19 beschriebenen Versuchsanordnung. An diesen Spektrographien konnte ich aber kein Auftreten neuer Absorptionsbanden während der Reaktion bemerken (vgl. auch Fig. 10) und so konnten aus diesen Untersuchungen keine positiven Schlüsse gezogen werden.

d) Beziehungen zur photochemischen Induktion.

Es lag nahe, die Selbstbeschleunigung, die (bei hohen Chlorkonzentrationen) im Laufe der Reaktion eintritt, mit der von Bunsen und Roscoe studierten Induktion in Beziehung zu bringen.

Es darf nicht verkannt werden, daß mancherlei Unterschiede vorliegen. Immerhin erschien es von Interesse experimentell zu prüfen, ob die von mir beobachtete Erscheinung die gleichen Eigenschaften hatte, wie die von Bunsen und Roscoe beschriebene „photochemische Induktion". Als das am meisten charakteristische Merkmal dieser „photochemischen Induktion" bei Chlorknallgas resp. $Cl_2 + CO$, d. h. der allmählichen Aktivierung eines Gemenges, scheint mir der allmähliche freiwillige Rückgang dieser Aktivierung im Dunkeln zu sein (die Deduktion — wie sie Wildermann[1]) nennt).

Auch andere Forscher schreiben dem Auftreten dieser „Deduktion" eine theoretisch sehr wichtige Bedeutung zu, insofern als eine Induktion (im Licht) und eine Deduktion (im Dunkeln) in ihrer Gesamtheit einen umkehrbaren photochemischen Vorgang ergeben würden.

Die Versuche über das Verschwinden der Induktion im Dunkeln (d. h. über die Deduktion) wurden folgendermaßen ausgeführt. Von zwei Gefäßen mit gleicher Füllung wurde das eine kontinuierlich, das andere intermittierend belichtet, indes so, daß die gesamte Belichtungszeit für beide Gefäße die gleiche war. Das Ergebnis dieses Versuches in der Tabelle 4 zeigt, daß während des Aufbewahrens im Dunkeln die Induktion sich nicht verminderte.

Tabelle 4.

	Gesamte Belichtungszeit in Minuten	Anfangskonzentration in Millimolen pro Liter	Endkonzentration in Millimolen pro Liter
ununterbrochene Belichtung	60	85,0	3,2
Belichtung = 30 Min. / Verdunkelung = 30 Min. / Belichtung = 30 Min.	30 + 30	85,0	2,5

Es tritt also keine Deduktion ein. Im Gegenteil scheint sogar das intermittierend belichtete Gemisch ein wenig rascher zu reagieren als das kontinuierlich dem Lichte ausgesetzte. Dies konnten Ver-

1) Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. 42. 257.

suchsfehler sein, doch war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das einmal belichtet gewesene Gemenge im Dunkeln weiter reagierte. Ich selbst stellte einige Versuche zur näheren Erforschung dieser Erscheinung an.

Diese Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Ein Benzol-Chlorgemenge wurde eine gewisse Zeit lang belichtet. Hierauf wurde ein Teil sofort titriert, während der Rest erst titriert wurde, nachdem es die Zeit T im Dunkeln gestanden hatte.

Wie die Tabelle 5 zeigt, konnte keine Nachwirkung konstatiert werden.

Tabelle 5.

	$T = 25$ Min.	$T = 200$ Min.
Anfangskonzentration	67,1	58,5
Endkonzentration beim sofortigen Titrieren . . .	52,2	41,6
Endkonzentration beim Titrieren nach der Zeit T .	52,5	41,3

Einfluß des Luftvolums.

Durch einen Zufall fand ich die Ursache sowohl des eigentümlichen Reaktionsverlaufs, wie der mangelhaften Reproduzierbarkeit. Ich bemerkte nämlich, daß bei gleichzeitiger Belichtung identischer Lösung in verschiedenen Gefässen der Endtiter in denjenigen größer, also die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner war, wo das eingedrungene Luftbläschen größer war. Bei nachträglicher Durchsicht des Laboratoriumjournals stellte es sich heraus, daß bei Parallelversuchen stets eine bestimmte Kombination von Hohlgefäß und Rückwand die größeren Endtiter, also kleinere Reaktionsgeschwindigkeiten ergab. Gerade diese Kombination war weniger luftdicht und gab zur Bildung von etwas größeren Luftblasen Veranlassung.

Nach Feststellung dieser Tatsache wurden verschiedene Versuche gemacht, um die Art des Einflusses dieses Luftraumes zu erkennen. Von diesen Versuchen sollen die folgenden ausführlich beschrieben werden:

Zwei gleiche Gefäße wurden mit gleicher Flüssigkeit gefüllt und gleichzeitig eine bestimmte Zeit belichtet. Dann wurde aus dem einen eine Hälfte der Flüssigkeit herausgenommen (ohne das Gefäß von der Bogenlampe zu entfernen) und titriert, um den Stand der Reaktion zu kennen. Die Belichtung des Restes der Flüssigkeit in dem betreffenden Gefäße wurde bei dauerndem Rühren fortgesetzt. In dem Vergleichsgefäß, das dauernd nahezu gefüllt war, trat schon

nach einigen Minuten die zweite Stufe der Reaktion, d. h. der schnelle Verbrauch des Chlors ein, während in dem halbentleerten Gefäße die Reaktion sehr langsam weiter vor sich ging.

Tabelle 6.

Konzentration in Millimolen pro Liter nach	vollgefülltes Gefäß	halbgefülltes Gefäß
$t = 0$ (Anfangskonzentration . . .	174,0	174,0
$t = 10$ Min.	[155,0]	155,0
$t = 15$ Min.	3,1	132,0

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Gefäßen war der, daß in dem zweiten Gefäß nach dem Herausnehmen der Hälfte der Flüssigkeit eine große Luftblase entstand, während in dem Vergleichsgefäß das nicht der Fall war.

Einfluß des Sauerstoffs auf den Reaktionsverlauf.

Zur näheren Erforschung dieser Erscheinung mußte ich andere Gefäße wählen, da es sich jetzt um Versuche mit Gasen handelte. Ich habe zu diesem Zwecke die Gefäße, wie sie Gros[1]) in seiner Arbeit über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns verwandt, benutzt. Die Gefäße (Fig. 12) bestehen aus Glasröhren vom gleichen Durchmesser aus dickem Glase und haben oben einen gut eingeschliffenen Hahn, welcher auch ohne jedes Schmiermittel genügend gut schloß. Dies war gerade in meinem Falle, wo Benzol und Chlor alle üblichen Schmiermittel angreifen, von großem Vorteil. Die Gefäße hielten ohne weiteres Vakuum, ebenso wie einen Überdruck von $2^1/_2$ Atmosphären aus. Doch hatten diese Gefäße den großen Übelstand, daß sie keine quantitativen Mischungen gestatteten, sondern nur qualitative, auf welche ich mich auch in der weiteren Untersuchung beschränken mußte.

Fig. 12.

Nachdem die Tatsache der Einwirkung der Luft auf den Reaktionsverlauf festgestellt wurde, war es vor allem das Wichtigste festzustellen, welcher Bestandteil der Luft die verzögernde Wirkung ausübt. Zu diesem Zwecke wurden vergleichende Versuche in der folgenden Versuchsanordnung ausgeführt.

1) Gros, Zeitschr. phys. Chem. **37**. p. 157. 1901.

Zwei Grossche Gefäße füllte ich mit der gleichen Lösung, indem ich sie evakuierte und dann mit dem dünnen Rohre *a* (Fig. 12) nach unten in eine Chlorlösung im Benzol eintauchte. Beim vorsichtigen Öffnen der Hähne drang die Flüssigkeit in die Gefäße. Die Gefäße wurden immer bis ca. einem Drittel gefüllt und dann die Hähne wieder geschlossen. Ein Gefäß wurde evakuiert gelassen, während ich in das andere ein Gas unter dem nötigen Drucke aus einer Bombe, die mit einem Manometer verbunden war, einpreßte.

Schon die ersten Versuche bei dieser Anordnung zeigten, daß, während Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff gar keinen oder einen sehr geringen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hatten, die Reaktion durch *Sauerstoff außerordentlich* verzögert wurde. Nach dem Feststellen dieser Tatsache wurden Versuche mit Sauerstoff von verschiedenem Drucke gemacht und es erwies sich alsbald, daß die Verzögerung in hohem Maße von dem Sauerstoffdruck abhängig war. In einer Flüssigkeit, welche unter einem Sauerstoffdruck von ca. $3^1/_2$ Atm. stand, ging die Reaktion so langsam, daß beim Lichte einer Uviollampe resp. Bogenlampe auch nach stundenlangem Belichten noch keine Änderung in der Farbe der Lösung bemerkbar war und nur im direkten Juni-Sonnenlichte verschwand nach $2^1/_2$ Stunden langer Belichtung die Farbe der Lösung. Nach einer groben Schätzung ging die Reaktion unter dem Sauerstoffdruck ca. 70—80 mal langsamer, als in einem vom Sauerstoff befreiten Gefäß.

Die Resultate dieser Versuche sind kurz in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

0,4 *n* Chlorlösung in Grosschen Gefäßen von 30 mm Dicke.

Der obere Teil der Gefäße gefüllt mit	Die Farbe der Lösung verschwand nach:	Belichtet mit
Vakuum	15 Min.	Bogenlampe in 15 cm Entfernung
Luft 1 Atm.	45 „	
Wasserstoff 1 Atm.	15 „	
Kohlensäure $2^1/_2$ Atm.	20 „	
Stickstoff $2^1/_2$ Atm.	20 „	
Sauerstoff $2^1/_2$ Atm.	$2^1/_2$ Std.	
Sauerstoff 2 Atm.	$3^1/_2$ „	
Vakuum	2 Min.	direktem Sonnenlicht
Sauerstoff $3^1/_2$ Atm.	$2^1/_2$ Std.	

Reaktion im Gasraume.

Bei den letztbeschriebenen Versuchen bemerkte ich, daß gleichzeitig mit der Reaktion in der Lösung sich auch eine Reaktion im Gasraume vollzieht. Das Chlor wirkt dabei auf die Dämpfe von Benzol im Lichte ein. Diese Reaktion ist bedeutend weniger lichtempfindlich, als die Reaktion in der Flüssigkeit. Doch sieht man beim Ausstellen eines zum Teil mit der Benzol-Chlorlösung gefüllten Grosschen Gefäßes an die Sonne oder an das helle Tageslicht eine sofortige Bildung eines dicken weißen Nebels, welcher von der Flüssigkeit beim Schütteln absorbiert wird. Dieser Nebel besteht aus im Lichte gebildetem Benzolhexachlorid, welches sich beim Schütteln im Benzol auflöst.

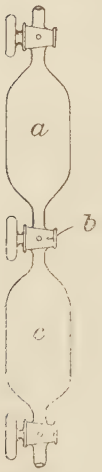

Fig. 13.

Diese Reaktion ist ebenfalls im hohen Maße sauerstoffempfindlich. Beim Drucke von $3^1/_2$ Atm. Sauerstoff kann man kaum eine Nebelbildung bemerken, während dieselbe in einem evakuierten Gefäße sofort erfolgt.

Aus Gründen, welche ich später auseinandersetzen werde, war es interessant zu entscheiden, ob der Einfluß des Sauerstoffs sich nur auf die gasförmige Phase, oder auch auf die flüssige Phase des Reaktionsgemisches ausdehnt. Dazu hatte ich zwei Gefäße, jedes aus zwei Kugeln bestehend, verwandt (Fig. 13). Die unteren Kugeln der beiden Gefäße wurden mit einer ca. $^1/_3\,n$ Benzol-Chlorlösung vollgefüllt. Diese Lösung wurde vorher einige Zeit mit Luft geschüttelt, um sie mit Luftsauerstoff zu sättigen (über die Löslichkeit von Sauerstoff im Benzol siehe weiter unten). Dann wurde die obere Kugel des einen Gefäßes evakuiert, während in der oberen Kugel des Vergleichsgefäßes sich Luft befand. Dann wurden die mittleren Hähne *b* geöffnet, die Flüssigkeit zum Teil aus den Kugeln *c* in die oberen Kugeln *a* durch Schütteln übergeführt und eine zeitlang heftig geschüttelt, um die flüssige und die gasförmige Phase in Gleichgewicht zu bringen. Die Flüssigkeiten wurden durch Schütteln in die unteren Kugeln *c* der Gefäße zurückgeführt und die mittleren Hähne *b* geschlossen. Die Kugeln *c* waren dabei mit Flüssigkeit ohne Luftblase vollgefüllt. Dadurch erzielte ich, daß die Konzentration des Sauerstoffs in dem ersten Gefäße viel kleiner war (ca. 5 mal), als in dem zweiten, da der größte Teil des im Benzol gelösten Sauerstoffs in den oberen (vorher evakuierten) Gasraum *a* überging, während

die Flüssigkeit im zweiten Gefäß mit Sauerstoff gesättigt blieb. Bei Belichtung war die Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Gefäß viel kleiner, als im ersten. Dieses beweist erstens, daß der Einfluß des Sauerstoffs gerade in der flüssigen Phase sehr groß ist, da doch im beschriebenen Versuche die Flüssigkeiten vom Gasraume vollkommen abgeschlossen waren. Zweitens beweist dieser Versuch, daß man auch den im Benzol schon von vornherein enthaltenen Sauerstoff ebenfalls in Betracht ziehen muß. Um die Menge des im Benzol sich lösenden Sauerstoffs kennen zu lernen, habe ich Löslichkeitsversuche angestellt.

Löslichkeit von Sauerstoff im Benzol.

Die Löslichkeit vom Sauerstoff im Benzol ist noch nicht gemessen worden. Zu dieser Messung habe ich den Apparat von Geffken[1]) benutzt. Ich verweise, was die Einzelheiten der Methode betrifft, auf die Originalarbeit von Geffken, da ich beinahe ganz nach seiner Methode gearbeitet habe. Das ausgekochte Benzol habe ich nicht nach der Methode von Geffken, sondern nach Just[2]) in das Absorptionsgefäß übergeführt, da die Benutzung der Kautschukschläuche bei mir ausgeschlossen war. Da ich außerdem keine Schmiermittel für die Hähne anwenden durfte, so war auch die Übereinstimmung zwischen einzelnen Versuchen bei mir nicht so gut, wie bei Geffken, jedoch für meine Zwecke vollkommen ausreichend. Wie die Tabelle 8 zeigt, erhielt ich für die Löslichkeit l (nach Ostwald) den Wert 0,185 im Mittel aus drei Versuchen.

Die Berechnung der Tabelle 8 geschah nach der Formel:

$$l_{T_A} = \frac{C_{\mathrm{Fl}}}{C_{\mathrm{gas}}} = \frac{(V_a - V_e) \cdot \frac{H}{H - P_{T_A}} \cdot \frac{T_A}{T_B} - V_A}{V_{\mathrm{Fl}}}$$

wo l_{T_A} — Löslichkeit bei Temperatur T_A
C_{Fe} — Konzentration des Gases in der flüssigen Phase
C_{gas} — Konzentration des Gases in der Gasphase
V_a — das Gasvolum in der Bürette vor dem Versuch
V_e — das Gasvolum in der Bürette nach dem Versuch
H — der Barometerstand
P_{T_A} — der Dampfdruck der Flüssigkeit bei T_A

1) Geffken, Zeitschr. phys. Chem. **49.** p. 251.
2) Just, Zeitschr. phys. Chem. **37.** p. 342.

T_A — die Temperatur des Thermostaten
T_B — die Temperatur der Gasbürette
V_A — das Volumen der aus dem Absorptionsgefäß herausgelassenen Flüssigkeit
V_{Fl} — das Volumen der Flüssigkeit im Schüttelgefäß nach dem Versuch.

Tabelle 8.

$V_A = 25$ ccm $\quad T_A = 298{,}0$
$V_{Fl} = 76{,}6$ $\quad P_{T_A} = 95{,}5$ (Young).

	1 Versuch	2 Versuch	3 Versuch
V_a	47,0	49,5	46,5
V_e	12,0	14,1	10,8
H	750	750	750
T_B	295,3	295,3	295,5
woher l_{25^0}	0,180	0,184	0,190
		0,185	

Wenn man aus dem Werte der Löslichkeit annähernd die Mengen des Sauerstoffs in meinen Reaktionsgefäßen berechnet, so ergibt sich, daß in einem Gefäß von 25 ccm Inhalt, ca. 1 ccm d. h. ca. 1,5 mg Sauerstoff im Benzol gelöst enthalten war. Daraus ist zu ersehen, daß eine Luftblase von 1—2 ccm eine sehr große Wirkung auf die Reaktion ausüben könnte.

Sauerstofffreie Lösungen.

Nach der Feststellung der Tatsache, daß Sauerstoff sich in nicht unbeträchtlicher Menge im Benzol löst, war es von Interesse zu versuchen, eine sauerstofffreie Lösung von Chlor im Benzol zu erhalten. Dieselbe zu bereiten habe ich folgendermaßen versucht:

Mit dem Chlorentwicklungsapparat wurde ein Gefäß (Fig. 14) zur Aufnahme des Benzols durch einen Dreiweghahn verbunden. Durch einen Hahn *a* konnte Chlor entweder in die Luft oder in das Gefäß mit Benzol geleitet werden. Von der anderen Seite war das Gefäß mit Benzol durch einen einfachen Glashahn *b* abgeschlossen. Das Gefäß wurde mit Benzol gefüllt, schwach angewärmt, unter der Luftpumpe evakuiert und in der üblichen Weise ausgekocht, um es von dem gelösten Sauerstoff zu befreien. Daraufhin wurden die Hähne

geschlossen und das Gefäß an den Chlorentwicklungsapparat angeschlossen, so daß das Chlor durch den Dreiweghahn in die Luft abgeleitet wurde. Nach einstündigem Durchleiten von Chlor in die Luft wurde der Dreiweghahn so gestellt, daß das Chlor in das Benzol ging. Die Absorption von Chlor durch das entgaste Benzol war sehr heftig und es mußten besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, damit keine Luft in den Apparat durch die Sicherheitsröhren eindrang. Nachdem genügend Chlor absorbiert war, wurde das Gefäß von dem Chlorentwicklungsapparat abgenommen und bei geschlossenen Hähnen belichtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit war sehr groß, viel größer als bei Belichtung eines sauerstoffhaltigen Gemisches unter denselben Bedingungen. Dabei konnte ich keine Trennung der Reaktion in zwei Stufen bemerken, wie es bei den früher (Seite 11) beschriebenen Versuchen der Fall war. Vielmehr entfärbte sich die Flüssigkeit ganz allmählich und stetig in einer sehr kurzen Zeit (ca. 1 Minute in 15 cm Entfernung von der Uviollampe). Das bedeutet, daß der im Benzol gelöste Sauerstoff eine sehr große Rolle in dem Reaktionsverlaufe spielt (siehe auch Seite 21).

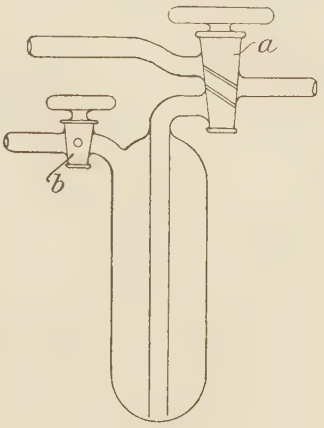

Fig. 14.

Spezifische Sauerstoffwirkung auf photochemische Chlorreaktionen.

Der verzögernde Einfluß von Sauerstoff auf Photochlorierungen scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein.

Schon Bunsen und Roscoe haben einen sehr starken verzögernden Einfluß des Sauerstoffs auf die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff bemerkt; in ihrer Arbeit[1]) teilen sie mit, daß ein Zusatz von 1,3 % Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit von 100 auf 2,7 vermindert. Wir werden unten auf die Ergebnisse von Bunsen und Roscoe zurückkommen. Auch Wildermann[2]) be-

1) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 500.
2) Wildermann, Zeitschr. phys. Chem. **42.** p. 311.

merkte einen großen Einfluß von Sauerstoff auf die Vereinigung von Chlor mit Kohlenoxyd.

Unter der Kapitelüberschrift:

> „Einfluß geringer Spuren von Luft und Wasser auf das Gemisch von reinem Chlor und Kohlenoxyd (und andere *gasförmige* Systeme)"

äußert er sich folgendermaßen:

> „Die Beimengung geringer Spuren von Luft hat einen stark verzögernden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bunsen und Roscoe fanden, daß dasselbe für eine Mischung von Chlor und Wasserstoff gilt, so daß dieser Einfluß für alle *gasförmigen* Systeme zu bestehen scheint."

Auch weiter spricht Wildermann nur über eine katalytische Wirkung von Gasen auf gasförmige Systeme. Wie ich jedoch weiter unten zeigen werde, erstreckt sich diese Wirkung nicht nur auf gasförmige, sondern auch auf flüssige Systeme und ist auch nicht rein katalytisch, sondern ist höchstwahrscheinlich mit einem Verbrauch von Sauerstoff verknüpft.

Nachdem bei den Reaktionen zwischen Wasserstoff und Chlor (Bunsen und Roscoe), Kohlenoxyd und Chlor (Wildermann), Benzol und Chlor (Goldberg) ein verzögernder Einfluß des Sauerstoffs festgestellt war, lag es nahe, auch andere Photochlorierungen auf ihre Sauerstoffempfindlichkeit zu untersuchen. Ich habe daher die Wirkung von Sauerstoff noch an mehreren anderen Reaktionen studiert und habe in allen untersuchten Fällen (ohne Ausnahme) die verzögernde Wirkung von Sauerstoff erhalten. So habe ich in der beschriebenen Versuchsanordnung (Grossche Gefäße Fig. 12) Chlorlösungen in Toluol, Xylol, Essigsäure untersucht und überall gefunden, daß Sauerstoff von $2^1/_2$ Atm. Überdruck die Reaktion sehr stark verzögert.

Wie die Tabelle 9 (S. 25) zeigt, ist diese Verzögerung besonders ausgeprägt in der Reaktion zwischen Toluol und Chlor, wo in dem evakuierten Gefäße die Reaktion schon im Abstande von 1 Meter vom Fenster in 1—2 Minuten vor sich geht, während dieselbe Reaktion unter dem Sauerstoffdrucke von $3^1{}_2$ Atm. nur beim direkten Sonnenlichte eintritt. Zum Vergleiche wurde auch die Bromierung von Benzol im Lichte herangezogen.

Auf einen sehr wesentlichen Punkt möchte ich noch aufmerksam machen. Es handelt sich bei diesen untersuchten Reaktionen um ganz verschiedene Chlorwirkungen. Während die Reaktion

Tabelle 9.

Reaktionsgemisch bestand aus	Vakuum	Sauerstoff $3^1/_2$ Atm.
	Entfärbung nach	
Chlor + Toluol	90 Sek.	$2^1/_2$ Std.
Chlor + Xylol	12 Min.	$1^1/_2$ „
Chlor + Essigsäure . . .	15 „	50 Min.
Chlor + Benzol	2 „	$2^1/_2$ Std.
Brom + Benzol	Reine Sauerstoffwirkung	

zwischen Chlor und Benzol und zwischen Chlor und Kohlenoxyd Additionsreaktionen sind, haben wir in der Reaktion Chlor-Essigsäure, Chlor-Xylol reine Substitutionsreaktionen. Es scheint also, daß die Wirkung von Sauerstoff auf Chlor eine ganz spezifische ist und daß dieselbe nur im Lichte, aber dann schon immer beobachtet werden kann. Darauf deutet auch die immer noch rätselhafte Erscheinung, welche zuerst von Draper[1]) beobachtet war (Draperscher Effekt) und welche darin besteht, daß beim Belichten eines Gemisches von Chlor und Wasserstoff eine plötzliche Volumzunahme erfolgt, die in einigen Augenblicken verschwindet. Dieser Effekt kann aber nur bei vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff[2]) beobachtet werden.

Da sich mithin außerordentlich verschiedene Photochlorierungen (organische und anorganische, aliphatische und aromatische, Additions- und Substitutionsreaktionen) als sauerstoffempfindlich erwiesen, so glaube ich, daß (allerdings auf Grund einer unvollkommenen logischen Induktion) der allgemeine Satz ausgesprochen werden kann:

Alle Photochlorierungen werden durch Sauerstoff verzögert.

Verbrauch des Sauerstoffs während der Reaktion.

Die Tatsache, daß unabhängig von der Natur des Chlorakzeptors jegliche Photochlorierung durch Sauerstoff verzögert wird, ist insofern von Wichtigkeit, als mit großer Wahrscheinlichkeit die Erfahrungen bei einer speziellen Reaktion auf alle anderen übertragen werden dürfen. Die Tatsache, daß die Sauerstoffempfindlichkeit der

1) Draper, Phil. Mag. [3] **44.** p. 422 und [4] **23.** p. 403.
2) Mellor und Anderson, Journal Chem. Soc. **81.** p. 414.

Benzol-Chlorreaktion relativ klein, die sauerstofffreie Reaktionsgeschwindigkeit relativ groß ist, macht diese Reaktion besonders geeignet, tiefer in die spezifische Wirkung einzudringen.

Sehr wichtig scheint mir der Umstand zu sein, daß alle Erfahrungen dafür sprechen, daß *Sauerstoff bei den photochemischen Chlorierungen verbraucht wird.*

Zunächst scheint Sauerstoff wie ein Katalysator zu wirken. Für die Annahme solch einer katalytischen Wirkung spricht die Tatsache, daß schon ganz kleine Sauerstoffmengen, welche in keinem Verhältnisse zur vorhandenen Chlormenge stehen, eine sehr große Verzögerung der Reaktion hervorrufen. So genügt eine Luftblase von $^1/_{10}$ ccm in einem Gefäß mit 25 ccm $^1/_3 n$ Benzol-Chlorlösung zur starken Verzögerung der Reaktion; dabei ist das Verhältnis zwischen Sauerstoff- und Chlormenge gleich 1 : 2000.

Andererseits sprechen die Kurven der Fig. 8 (Seite 11) deutlich für einen Verbrauch des Sauerstoffs während der Reaktion. Denn wäre der Sauerstoff nicht verbraucht, so könnte kein plötzliches Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit während der zweiten Stufe der Reaktion bei höheren Konzentrationen stattfinden. Auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von dem Sauerstoff*druck* (also seiner Konzentration in der flüssigen Phase), sondern auch von der Sauerstoff*menge* (die ja doch keinen Einfluß auf die Konzentration des Sauerstoffs hat) kann nur durch die Annahme des Verbrauchs des Sauerstoffs während der Reaktion erklärt werden.

Über den Mechanismus des Verbrauchs von Sauerstoff läßt sich absolut nichts sagen. Ob es sich um eine chemische Reaktion zwischen Chlor und Sauerstoff handelt, oder ob Sauerstoff intermediär an der Reaktion beteiligt ist, das zu entscheiden, fehlen zurzeit jede Anhaltspunkte. Es sind Versuche geplant, die vielleicht hierüber Aufklärung verschaffen werden. Jedenfalls ist es im hohen Grade wahrscheinlich, daß nicht nur bei Benzolchlorierung, sondern bei allen photochemischen Chlorreaktionen ein Verbrauch von Sauerstoff stattfindet.

Zusammenhang zwischen den Induktionserscheinungen und dem Sauerstoffverbrauch.

Verschiedene Gründe, die ich weiter unten auseinandersetzen werde, sprechen dafür, daß auch die sogenannte „photochemische Induktion“ und „Deduktion“ in ihrem Wesen auf den Sauerstoff-

verbrauch bei den Photochlorierungen zurückzuführen sind.. Diese Gründe sind die folgenden:

Die Induktionserscheinungen sind mit Sicherheit nur bei den photochemischen *Chlor*reaktionen bekannt, da bei allen anderen Lichtreaktionen man sie auf andere Umstände zurückführen kann.[1])

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß nur von Bunsen und Roscoe quantitative Versuche über den Betrag der Wirkung des Sauerstoffs auf den Reaktionsverlauf und insbesondere auf die Induktionsperiode ausgeführt sind. Bunsen und Roscoe haben aber ihr Chlor aus Salzsäure durch Elektrolyte dargestellt. Bei dieser Darstellungsmethode bildet sich immer eine geringe Menge von Sauerstoff, wie es von Mellor[2]) gezeigt wurde. Da bei der Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff schon ein Billionstel Sauerstoff eine starke verzögernde Wirkung hat[3]), so muß man annehmen, daß das Reaktionsgemisch in der Regel mit geringen Spuren von Sauerstoff verunreinigt war und es ist überhaupt zweifelhaft, ob man bei Manipulationen mit Gasen das Eindringen solcher Spuren von Luft in die Gefäße verhüten kann. Da aber Sauerstoff während der Lichtreaktion allmählich verbraucht wird, so nimmt die Verzögerung der Reaktion durch den Sauerstoff dauernd ab, also die Reaktionsgeschwindigkeit steigt dauernd bis zu einem gewissen Zeitpunkt, wo praktisch der ganze im Gemisch vorhandene Sauerstoff verbraucht ist („Induktionsmaximum" nach Bunsen und Roscoe). Nach der Erreichung dieses Zeitpunktes bleibt die Geschwindigkeit konstant oder ändert sich nach den allgemeinen Gesetzen. Falls aber das Gemisch stark mit Sauerstoff verunreinigt ist, so bleibt die Verzögerung während der ganzen Reaktionsdauer sehr stark und infolge des Überschusses von Sauerstoff konstant.

Darum muß die Reaktion in solchen Gemischen von Anfang an sehr langsam, aber mit konstanter Geschwindigkeit vor sich gehen.[4])

---

1) Die Induktion und Deduktion bei photoelektrischen Erscheinungen lassen sich voraussichtlich auf Diffusion der photochemischen Zersetzungsprodukte zurückführen. Die Induktion bei der Zersetzung von Oxalsäure + Oxydationsmittel oder Katalysator resp. bei $Cl_2 + H_2O$ erklärt sich durch die Lösung gasförmiger Reaktionsprodukte usw.

2) Mellor, Journ. Chem. Soc. **79.** p. 216.

3) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 66.

4) Das Vorhandensein resp. die Verkürzung der Induktionsperiode bei den mit Sauerstoff verunreinigten Gasgemischen, kann ich aus den bei Bunsen und Roscoe mitgeteilten Zahlen nicht herauslesen.

Ein Blick auf die Kurve 1 der Fig. 15[1]) zeigt, daß diese Forderung vollkommen erfüllt wird.

Da die normale Sauerstoffverunreinigung von zufälligen Bedingungen abhängt, so müssen die „Induktionszeiten", d. h. die Zeiten, während welcher der vorhandene Sauerstoff praktisch vollkommen verbraucht wird, stark bei den einzelnen Versuchen differieren. Diese Forderung trifft ebenfalls vollkommen zu. Bunsen und Roscoe sagen in ihrer Arbeit[2]), daß die „Zeitdauer, bis zu welcher das Maximum der photochemischen Induktion eintritt, je nach den Umständen sehr verschieden ist".

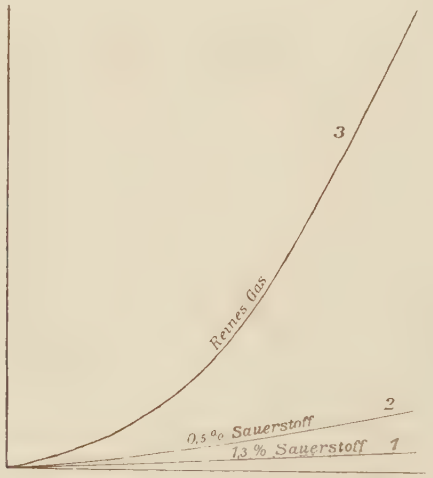

Fig. 15.

Schwierig ist auf den ersten Anblick die „Deduktion", d. h. die allmähliche Abnahme der Aktivität im Dunkeln auf Grund meiner Hypothese zu erklären, da doch, wenn einmal der ganze Sauerstoff verbraucht ist, keine erneute Verzögerung bei neuer Belichtung stattfinden dürfte. Diese Deduktion ist jedoch durchaus nicht so sicher untersucht, wie die Induktion. Vielmehr folgt aus der neuen Untersuchung von Chapman und Burgess[3]), daß die Deduktion überhaupt keine dem Chlorknallgas eigentümliche Erscheinung ist, sondern daß sie nur dann eintritt, wenn das Gemisch über Wasser oder in einem Aktinometer auf Glas aufbewahrt wird.

1) Die Fig. 15 ist nach den von Bunsen und Roscoe mitgeteilten Zahlen gezeichnet.
2) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 484.
3) Chapman und Burgess, Proc. Roy. Soc. **74.** p. 400.

In einem Quarzaktinometer trat diese Erscheinung überhaupt nicht ein und auch nach tagelangem Aufbewahren blieb das einmal „induzierte“ Gemisch aktiv. Nun ist es aber bekannt, daß erstens Chlor bei Berührung mit Wasser langsam Sauerstoff entwickelt und zweitens, daß die Glaswände sehr stark Gase, also auch Sauerstoff absorbieren. Daher ist es wahrscheinlich, daß das Reaktionsgemisch beim Stehen im Dunkeln allmählich mit Sauerstoff verunreinigt wird und seine Aktivität verliert.

Alle diese Betrachtungen lassen sich vollkommen auch auf den anderen sicher untersuchten Fall der Induktion, nämlich die Reaktion zwischen Chlor und Kohlenoxyd im Lichte übertragen.

Ebenso, wie auf Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff, wirken auch auf diese Reaktion schon ganz geringe Spuren von Sauerstoff verzögernd ein. Durch einen Vergleich der Tabellen 3 und 4 der Wildermannschen Arbeit[1]) kann man den kolossalen Einfluß von „außerordentlich“ geringen Spuren von Luft auf den Gang der Reaktion ersehen. Bei der Untersuchung dieser Reaktion durch Dyson und Harden[2]) fiel es auf, daß es unmöglich war, bei verschiedenen Versuchen dieselbe Induktionsperiode zu erhalten[3]); endlich, was die Periode der Deduktion anbetrifft, so erwies sie sich bei Wildermann, Dyson und Harden als sehr lang und außerordentlich von den Zufälligkeiten abhängig, was sich wohl von meinem Standpunkte durch die umfassenden Vorsichtsmaßregeln gegen das Eindringen von Luft erklärt. Jedoch, wie Wildermann selbst zugibt, war es ihm unmöglich, den Apparat dauernd vollkommen vor dem Eindringen des Sauerstoffs zu schützen, daher mußte das Gemisch sich, wenn auch sehr langsam, mit Sauerstoff verunreinigen, d. h. die Periode der Deduktion mußte, wenn auch spät, eintreten.

Von keinem ist bisher der interessante Versuch ausgeführt, ein und dasselbe Reaktionsgemisch im Insolationsgefäße einigemal hintereinander zu belichten und zu verdunkeln. Aus den Versuchen von Wilderman scheint es hervorzugehen, daß der Betrag der Induktion bei derartiger Versuchsanordnung immer kleiner und kleiner werden würde.

1) Wildermann, Zeitschr. phys. Chem. **42.** p. 305, 307.

2) Dyson und Harden, Journ. Chem. Soc. **83.** p. 201.

3) Auch die von Dyson und Harden behauptete Verkürzung der Induktionsperiode, ebenso wie überhaupt das Vorhandensein solcher Induktionsperiode bei überschüssiger Luft kann ich aus den mitgeteilten Versuchszahlen nicht herauslesen.

Kurz zusammengefaßt, glaube ich folgende Annahme aussprechen zu können:

Eine Induktion bezw. Deduktion als eine spezifisch photochemische Erscheinung existiert überhaupt nicht.

In einzelnen Fällen, speziell bei photochemischen Chlorreaktionen beobachtet man eine starke Verzögerung der Reaktion durch den Einfluß von Sauerstoff; bei größeren Mengen von Sauerstoff ist diese Erscheinung dauernd, bei ganz minimalen Spuren dieses Gases werden sie allmählich durch die Reaktion verbraucht und dann verläuft dieselbe weiter normal. Da aber das System nie vor dem Eindringen solcher Spuren von Luft geschützt werden kann, so tritt beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches im Dunkeln nach einiger Zeit eine neue Verunreinigung mit Sauerstoff und mithin eine Verzögerung der Reaktion ein, der man früher eine physikalische Bedeutung zuschrieb.

Zusammenhang zwischen der Aktivierung des Chlors im Lichte und dem Sauerstoffverbrauch.

In einem tiefen Zusammenhange mit den Induktionserscheinungen steht nach meiner Ansicht eine andere Eigentümlichkeit der photochemischen Chlorreaktionen, nämlich die Aktivierung des Chlors für sich beim Belichten oder bei Einwirkung von dunklen (stillen) elektrischen Entladungen. Ebenso, wie die Induktionserscheinungen wurde auch die Aktivieruug, d. h. die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit nur beim Chlor beobachtet.

Dabei muß man nach meiner Meinung streng zwei Arten dieser Erhöhung der Reaktionsfähigkeit unterscheiden; einerseits wird Chlor in dem Sinne reaktionsfähiger, daß er schneller in *photochemische* Reaktionen mit anderen Stoffen eintritt; andererseits kann eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit darin bestehen, daß vorbelichtetes Chlor *im Dunkeln* mit solchen Stoffen leicht reagiert, mit denen es ohne vorherige Belichtung gar nicht oder in schwachem Maße in Reaktion eintritt.

Die Existenz der Aktivierung überhaupt wurde sehr lange von verschiedenen Forschern bezweifelt. Während die erste Art der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit jetzt ziemlich sicher durch eine ganze Reihe kürzlich erschienener Arbeiten[1]) nachgewiesen ist, ist

1) Mellor, Proceed. Chem. Soc. **20.** p. 140; Bevan, Proc. Roy. Soc. **72.** p. 5; Chapman und Burgess, Proc. Chem. Soc. **20.** p. 164.

die Existenz der zweiten Art noch immer sehr zweifelhaft; in den vor kurzem gleichzeitig erschienenen Arbeiten von Ruß[1]) und Foster[2]) kommen die beiden Forscher zu direkt entgegengesetzten Resultaten: Ruß hat eine ziemlich starke Aktivierung des Chlors durch dunkle Entladungen erhalten, während Foster diese Aktivierung bei derselben Anordnung der Versuche nicht bemerken konnte.

So können wir nur die erste Art der Aktivierung als erwiesen ansehen und nur auf diese wollen wir unser Augenmerk richten. Im Lichte der oben mitgeteilten Versuchsergebnisse über den Sauerstoffverbrauch bei den photochemischen Chlorreaktionen erhält die Erscheinung der Aktivierung die folgende Erklärung:

Von allen bekannten lichtempfindlichen Reaktionen ist eine Aktivierung nur bei *Chlor*reaktionen nachgewiesen. Von den Bestandteilen dieser letzteren Reaktionen wird *nur* Chlor aktiviert, niemals aber Wasserstoff usw., wie es von Mellor[3]) und Bevan[4]) sicher nachgewiesen ist. Nun ist aber das zu den Untersuchungen angewandte Chlor in allen Fällen etwas (wenn auch minimal) sauerstoffhaltig. Beim vorherigen Belichten dieses Chlors tritt die Reaktion mit Sauerstoff ein, der Sauerstoff wird verbraucht, ergo Chlor wird reaktionsfähiger und wirkt demnach auf den zu chlorierenden Stoff im Lichte viel stärker ein, als ohne vorherige Belichtung. Mit anderen Worten die photochemischen Chlorreaktionen werden durch Vorbelichtung des Chlors beschleunigt. Darin besteht aber doch die Erscheinung der Aktivierung.

Für diese Auffassung sprechen folgende Gründe: Erstens, ist, wie oben gezeigt, die Reaktion zwischen Chlor und Sauerstoff ganz unabhängig von der Natur des zu chlorierenden Stoffes, was darauf schließen läßt, daß Chlor mit Sauerstoff auch ohne einen dritten Stoff reagieren kann. Zweitens muß man aus dem Zusammenhang der Induktionserscheinungen mit dem Sauerstoffverbrauch den Schluß ziehen, daß eine Vorbelichtung des Chlors die Sauerstoffmenge, welche in diesem enthalten ist, vermindern wird und infolgedessen muß die Induktions*periode* bei dem Gemenge von belichtetem Chlor und Wasserstoff kleiner sein, als beim unbelichteten Chlor. Das Induktions*maximum* soll jedoch nicht abhängen davon, ob Chlor aktiviert, d. h. vorbelichtet wurde oder nicht, da doch, nachdem

1) Ruß, Berl. Berichte. **38.** p. 1310.
2) Foster, Berl. Berichte. **38.** p. 1781.
3) Mellor, Proc. Chem. Soc. **20.** p. 53 und 140.
4) Bevan, Proc. Roy. Soc. **72.** p. 5.

praktisch der ganze vorhandene Sauerstoff verbraucht, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Vorgeschichte des Chlors abhängen kann. Die Untersuchungen von Mellor[1]) haben diese Schlüsse vollkommen bestätigt, wie die folgenden Zahlen, die aus der Arbeit von Mellor entnommen sind, deutlich beweisen.

Tabelle 10.

Zeit	Gewöhnlicher Chlor	Bewegung des Index mit	
		Chlor und Acetylenlicht	Chlor und stille Entladung
1	0,1	1,8	2,5
2	0,1	4,4*	4,2*
3	0,4		
4	1,5		
5	3,0		
6	4,0*		

Mit einem Sternchen sind die Induktionsmaxima verzeichnet. Man sieht, daß, während die Induktionsperiode bei einer Vorbelichtung des Chlors durch Azetylenlicht dreimal so kurz geworden ist, sich das Induktionsmaximum kaum geändert hat.

Über die Rolle der stillen Entladungen bei der Aktivierung fehlen nähere Angaben. Es ist möglich, daß auch bei elektrischer Entladung Sauerstoff in eine Verbindung mit Chlor ähnlich, wie bei Belichtung, übergeführt wird.

Erörterung der Resultate.

1. Es ist festgestellt worden, daß die Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte sehr stark durch den in der Flüssigkeit gelösten Luftsauerstoff verlangsamt wird. Daher ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion eine Funktion der Konzentration und der Menge des vorhandenen Sauerstoffs. Da die Herstellung vollkommen sauerstofffreier Flüssigkeiten mit ganz bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist, so eignet sich die genannte Reaktion gar nicht zu quantitativen Messungen. Da weiterhin Slator bei Ausführung seiner Untersuchung diesen Sauerstoffeinfluß nicht kannte und also nicht

1) Mellor, Proc. Chem. Soc. **20.** p. 140, nach Chem. Centr. Die Originalabhandlung stand mir leider nicht zur Verfügung.

berücksichtigen konnte, so sind die von ihm erhaltenen Zahlen zur Rechnung nicht verwertbar. Die von ihm erhaltene Regelmäßigkeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrate der Chlorkonzentration proportional ist (zweite Ordnung der Reaktion in bezug auf Chlor) ist durch zufällige Kompensation verschiedener Störungen zu erklären und ist nicht spezifisch für diese Reaktion. Der einzige Ausnahmefall von der allgemeinen Regel (erste Ordnung in bezug auf den lichtempfindlichen Stoff) scheidet somit aus.

2. Der anormal große Temperaturkoeffizient dieser Lichtreaktion läßt sich folgendermaßen erklären: Da, wie oben ausführlich auseinandergesetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des *gelösten* Sauerstoffs abhängig ist und da diese Konzentration nach der allgemeinen Regel mit der Temperatur stark abnimmt, so nimmt auch die Reaktionsverzögerung mit der Temperatur stark ab und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt daher verhältnismäßig viel stärker an, als man das bei einer Lichtreaktion erwarten könnte. Die Frage über den wirklichen Temperaturkoeffizienten der Reaktion läßt sich ebenso, wie die über die Ordnung derselben, zurzeit nicht entscheiden.

3. Die in der Literatur angegebenen zwei scheinbar verschiedenen Vorschriften zur Bereitung von Benzolhexachlorid nämlich 1. Einleiten von Chlor in Benzol im Lichte und 2. Einleiten von Chlor in Benzol bei der Siedehitze sind als identisch zu betrachten. Die Temperaturerhöhung im zweiten Falle hat nur den einzigen Zweck, die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit dauernd möglichst niedrig zu erhalten. Bei diesen Bedingungen wird die Lichtempfindlichkeit der Reaktion so stark gesteigert, daß schon die gewöhnliche Laboratoriumsbeleuchtung vollkommen ausreichen wird, um die Reaktion zu leiten. Denselben Zweck würde man erreichen, wenn man sauerstofffreies Chlor ins sauerstofffreie Benzol bei gewöhnlicher Temperatur und Beleuchtung einleiten würde. Da aber das mit besonderen technischen Schwierigkeiten verknüpft ist, so zieht man die obere Methode zur Erhaltung einer sehr kleinen Sauerstoffkonzentration vor, nämlich die dauernde Erhitzung des Benzols bis zur Siedetemperatur. Daß tatsächlich eine Temperaturerhöhung *allein* zur Addition von Chlor zu Benzol nicht genügend ist, zeigt ein Versuch, welchen Slator[1]) und auch ich angestellt haben: es wurde eine $^1/_3$ n. Chlorlösung im Benzol im zugeschmolzenen Rohre

1) Slator, l. c., p. 520.

während drei Tagen dauernd in völliger Dunkelheit bis auf 80° (Siedepunkt des Alkohols) erhitzt. Es konnte nach dieser Zeit keine Änderung der Farbe bemerkt werden. Derselbe Versuch wurde mit einer sauerstofffreien Lösung von Chlor in Benzol (nach der Methode von Seite 22 bereitet) wiederholt mit demselben Resultate. Der Versuch beweist, daß eine Erhitzung von Chlor mit Benzol zum Addieren des Chlors nicht genügend ist und daß dabei unbedingt Licht notwendig ist.

4. Für das tiefere Eindringen in den Mechanismus photochemischer Chlorreaktionen könnten vielleicht die folgenden Analogien in den Reaktionen zwischen Chlor und Wasser einerseits und Chlor und Benzol andererseits als Führer dienen.

Die folgende Tabelle drückt diese Analogien aus.

Tabelle 11.

Reaktionsgemisch aus	im Dunkeln	im Licht
Chlor + Wasser	keine Reaktion	Reaktion
Chlor + Benzol	keine Reaktion	Reaktion
Chlor + Wasser + OH′	Reaktion	—
Chlor + Benzol + OH′	Reaktion	—

Diese Tabelle macht es wahrscheinlich, daß in allen Fällen dieselben Zwischenstoffe eine maßgebende Rolle spielen. Für die Natur derselben sind verschiedene Indizienbeweise vorhanden, doch möchte ich mich zunächst jeder direkten Behauptung enthalten, da noch eine ganze Reihe von verschiedenen Versuchen zur Klärung der Frage erforderlich sind.

Diese Versuche sind zum Teil im hiesigen Institute in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß die Reaktionen zwischen Chlor einerseits und Benzol, Xylol, Toluol, Essigsäure andererseits stark durch Sauerstoff verzögert werden.

2. Es wurde festgestellt, daß die Verzögerung der Reaktion nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Menge des anwesenden Sauerstoffs in hohem Maße abhängig ist.

3. Es wurde die Löslichkeit vom Sauerstoff im Benzol gemessen.

4. Es wurde sehr wahrscheinlich gemacht, daß Sauerstoff während der Reaktion verbraucht wird und daß dieser Verbrauch eine ganz

spezifische Chlorreaktion unabhängig von den übrigen Reaktionsbestandteilen ist.

5. Es wurde gezeigt, daß die Erscheinungen der Induktion, Deduktion und Aktivierung bei photochemischen Vorgängen vollkommen durch den Sauerstoffverbrauch erklärt und in gegenseitigen Zusammenhang gebracht werden.

6. Die Darstellungsmethode von Benzolhexachlorid durch Einleiten von Chlor ins siedende Benzol wurde auf eine photochemische Reaktion zurückgeführt.

7. Es wurde gezeigt, daß die Feststellung der Reaktionsordnung und des Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktion zwischen Chlor und Benzol zurzeit unausführbar ist. Diese Reaktion kann also nicht als ein Ausnahmefall von den allgemeinen Regeln betrachtet werden.

Teil II.

Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin im Lichte.

Da die Reaktion zwischen Chlor und Benzol sich als ungeeignet zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs erwies, so habe ich auf Anregung des Herrn Prof. R. Luther das Studium der von mir vor einigen Jahren untersuchten Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin wieder aufgenommen, um an ihr den theoretisch vorauszusehenden Verlauf einer photochemischen Reaktion zu prüfen.

Theoretischer Verlauf einer photochemischen Reaktion.

Vor der Beschreibung der Versuche über den Reaktionsverlauf wollen wir theoretisch untersuchen, wie eine photochemische Reaktion verlaufen muß, wenn sie ohne irgend welche Störungen vor sich geht. Zu Grunde gelegt wurde den weiteren Rechnungen die Voraussetzung, daß die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge der pro Zeiteinheit absorbierten Menge des chemisch wirksamen Lichtes proportional ist.[1])

Im vorliegenden Falle ist auf Grund der weiter unten beschriebenen Vorversuche anzunehmen, daß der bei weitem vorwiegend lichtempfindliche Stoff Chromsäure ist. Da der andere Bestandteil

1) Annahme Z nach Luther und Weigert l. c.

der Reaktion, nämlich Chinin, immer in sehr großem Überschusse vorhanden war, so blieb der Proportionalitätsfaktor während der ganzen Reaktion unverändert.

In den weiteren Ausführungen sind die folgenden Bezeichnungen angenommmen:

L — die Menge der absorbierten chemisch wirksamen Lichtstrahlen
M — die Menge der Chromsäure im Reaktionsgefäß
C — die Konzentration der Chromsäure
t — die Reaktionszeit
J_0 — die Intensität des eindringenden Lichtes
J_e — die Intensität des aus dem Reaktionsgefäß austretenden Lichtes
l — die Dicke des Reaktionsgefäßes
q — der Querschnitt des Strahlenbündels
v — das Volum des Reaktionsgefäßes
m — die molekulare Transparenz nach Luther[1])
C_0 — die Konzentration der Chromsäure vor dem Versuche
C_t — die Konzentration der Chromsäure nach der Zeit t

Dann ist nach der gemachten Voraussetzung:

$$-\frac{dM}{dt} = K \cdot \frac{dL}{dt} \tag{1}$$

Ferner ist

$$dM = v \cdot dC \tag{2}$$

und

$$\frac{dL}{dt} = q(J_0 - J_e) \tag{3}$$

Die Gleichung (1) nimmt daher die Gestalt an:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{Kq}{v}(J_0 - J_e) \tag{4}$$

In den weiter unten beschriebenen Versuchen diente die Uviollampe als Belichtungsquelle. Diese Lampe besitzt ein Linienspektrum, von dem, wie ebenfalls weiter unten gezeigt werden wird, nur die violette Linie $\lambda = 404$ in Frage kommt. Das Licht ist also praktisch monochromatisch. Da, wie Sabatier[2]), Settegast[3]) und auch meine Vorversuche gezeigt haben, für Chromsäure das Beer-

1) Diese Bezeichnung ist von Luther in einem Referate Z. phys. Chem. **33.** p. 253, vorgeschlagen.

2) Sabatier, Compt. rend. **103.** p. 49.

3) Settegast, Wied. Ann. **7.** p. 242.

Lambertsche Gesetz gilt, so kann J_e als Funktion von J_0, m, c und l ausgedrückt werden:

$$J_e = J_0 \cdot m^{c \cdot l} \tag{5}$$

Die Gleichung (5) nimmt dann folgende Gestalt an:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K J_0 q}{v}(1 - m^{c \cdot l}) \tag{6}$$

Diese Gleichung läßt sich integrieren. Das Integral lautet:

$$\frac{m^{-c_t \cdot l} - 1}{m^{-c_0 \cdot l} - 1} = m^{\frac{l K J_0 \cdot q \cdot t}{v}} \tag{7}$$

Von den in der Gleichung (7) vorhandenen Größen sind C_0 und C_t durch Analyse des Reaktionsgemisches vor und nach dem Versuche gegeben, l ist die Dicke des Reaktionsgefäßes, m wird durch besondere Vorversuche bestimmt. Der Wert von $\frac{K J_0 \cdot q}{v}$ läßt sich nicht ohne weiteres unabhängig bestimmen und muß durch Probieren gefunden werden. Das Finden des nummerischen Wertes von $\frac{K J_0 \cdot q}{v}$ wird, wie leicht ersichtlich, dadurch erleichtert, daß $\frac{K J_0 \cdot q}{v}$ in der Gleichung nur mit t multipliziert vorkommt und während des Versuches konstant bleibt. Eine Änderung von $\frac{K J_0 \cdot q}{v}$ entspricht also bei der graphischen Darstellung einer Änderung des Maßstabes von t, wodurch die Kurven in der Richtung der t-Achse proportional verzerrt werden. Der mathematisch Kundige wird sofort ersehen, daß diese Operation des Anpassens durch zweimaliges Logarithmieren der Gleichung (7) wesentlich erleichtert wird.

Diese letzte Gleichung nimmt für prismatische Reaktionsgefäße bei einseitiger senkrechter Inzidenz der Strahlen die einfachere Gestalt an:

$$\frac{m^{-c_t \cdot l} - 1}{m^{-c_0 \cdot l} - 1} = m^{K J_0 l t}. \tag{8}$$

Die Bestimmung des Wertes von $\frac{K q J_0}{v}$ in der Gleichung (7) wird in den Fällen ganz einfach, wo das Reaktionsgemenge das Licht praktisch vollkommen absorbiert; es läßt sich dann der Zahlenwert dieses Faktors aus der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bestimmen, da in der Gleichung (6) der Ausdruck $m^{c l}$ bei vollständiger Absorption unendlich klein wird.

Ehe die Formel (7) experimentell geprüft werden konnte, mußte ich mir Gewißheit darüber verschaffen, daß die gemachten Annahmen (Monochromasie, Gesetze von Beer-Lambert, Grotthus, Bunsen-Roscoe) wirklich berechtigt sind.

Bestimmung der wirksamen Farbe.

Über die Versuchsanordnung sei folgendes mitgeteilt: Die Belichtung geschah in den oben (Seite 5) beschriebenen planparallelen Gefäßen oder in vertikalen dünnwandigen Glasröhren von 16 mm Durchmesser 2—3 Stunden in diffusem Tageslicht resp. Sonnen- oder Uviollicht. Um von den wechselnden Lichtverhältnissen frei zu sein, wurden alle zu vergleichenden Versuche gleichzeitig und gleichlange belichtet. Des besseren Vergleiches wegen waren sämtliche Röhren aus gleich dickem Glase und gleich dimensioniert. Ein Thermostat erwies sich als überflüssig, da diese — wie die meisten photochemischen Reaktionen — einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten hat (vergl. den dritten Teil dieser Arbeit).

Zur Bestimmung der durch die Reaktion verbrauchten Chromsäure wurde ein bestimmtes Volum des Reaktionsgemisches vor und nach der Reaktion mit Jodkalium und verdünntem Thiosulfat titriert. Die Differenz der Titrationen gibt mithin die (absolute) Abnahme der Chromsäurekonzentration. Sie ist in den folgenden Tabellen mit ΔC bezeichnet.

Chinin war in allen Versuchen im Überschuß.

Die Versuchsröhren wurden konaxial mit einem weiteren Glasrohr umgeben. In den Zwischenraum kamen die Flüssigkeiten, die als Lichtfilter dienten.

Tabelle 12.

Reaktionsgemenge: { 1 Vol 0,05 n CrO_3, 1 Vol $^1/_2$ % Ch_2SO_4,[1]) 1 Vol $^1/_{15}$ n H_2SO_4.

Lichtfilter	ΔC
Wasser	12,1
0,05 n CrO_3	1,3
$^1/_2$ % Ch_2SO_4	8,9
$CuSO_4$, gesättigt	9,6
$CuSO_4 + NH_3$	9,3

1) Chininsulfat.

Aus der obigen Tabelle geht zunächst die Gültigkeit des Grotthusschen[1]) Gesetzes hervor, nach welchem nur diejenigen Schwingungszahlen wirksam sein können, die absorbiert werden. Es geht ferner hervor, daß das chemisch wirksame Spektralgebiet ein ziemlich enges ist. Es wirken nur die blauvioletten, violetten und die benachbarten ultravioletten Wellen, während kürzere ultraviolette Strahlen (die vom Chininfilter absorbiert werden) relativ unwirksam sind. Dieselben Resultate ergaben auch die spektrophotographischen Untersuchungen, welche ich mit Chromsäure und Chinin einzeln und im Gemisch angestellt habe. Von dem Linienspektrum der Uviollampe ist daher die bei weitem wirksamste Linie λ 404, die von Chromsäure am stärksten, von Chinin am schwächsten absorbiert wird und daher auf das Gemisch am stärksten einwirkt. Durch diesen Umstand wird bei Anwendung der Uviollampe eine annähernde Monochromasie gesichert.

Prüfung der Gültigkeit der theoretischen Annahmen.

1. In der Gleichung (6) ist die Annahme enthalten, daß bei gegebener Lichtart und Belichtungsdauer die chemische Wirkung der Intensität des eindringenden Lichtes proportional ist. — Um Lichtstärken nach Belieben verändern zu können, benutzte ich weißes „Seidenpapier". Da dasselbe in blau und violett keine selektive Absorption zeigt, so kann man das mit einiger Wahrscheinlichkeit auch für das benachbarte Ultraviolett annehmen. Es werden also alle diese Wellenlängen durch eine Lage Seidenpapier in demselben Verhältnis geschwächt. Hierfür spricht auch die Verwendbarkeit von Seidenpapier zu Skalenphotometer im Chromatverfahren.

Bezeichnet man die Transparenzen[2]) der gegebenen Papiersorte mit a (echter Bruch) und setzt die Intensität des eindringenden Lichtes = 1, so ist bekanntlich die Intensität des durch n-Schichten gegangenen Lichtes = a^n. Bei gleicher Belichtung mehrerer Gefäße, welche gleiches Reaktionsgemenge enthalten, aber von 0, 1, 2, 3 Papierschichten umgeben sind, müssen sich also — falls das Gesetz richtig ist — die Abnahmen der Chromsäurekonzentrationen wie $1 : a : a^2 : a^3$ verhalten. Die Transparenz a findet man mithin aus der Gleichung:

$$\sqrt[n]{\frac{\Delta c_n}{\Delta c_0}} = a = \text{const.}$$

1) Dieses Gesetz wird meistens Draper zugeschrieben. Prof. Luther machte mich darauf aufmerksam, daß Grotthus schon im Jahre 1817 ausdrücklich die betreffende Beziehung ausgesprochen hatte.

2) Bezeichnung nach Luther, Zeitschr. phys. Chem. **33.** p. 253.

Tabelle 13.

Reaktionsgemenge: { 1 Vol. 0,05 n CrO_3, 1 Vol. $^1/_2$ % Ch_2SO_4, 1 Vol. $^1/_{15}$ n H_2SO_4.

n	ΔC	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ gef.	$a = \sqrt[n]{\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}}$	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ ber.
0	10,7	1,00	—	1,00
1	7,3	0,68	0,68	0,69
2	4,9	0,46	0,68 } 0,693	0,48
3	3,6	0,34	0,70	0,33

Wie aus der Tabelle 13 hervorgeht, erweist sich a als praktisch konstant, und die mit Hilfe des Mittelwertes von $a (= 0.693)$ berechneten Werte von $\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den beobachteten überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also ceteris paribus der Intensität des eindringenden Lichtes proportional.

2. Auf Grund dieses Befundes kann das Beer-Lambertsche Gesetz für Chromsäurelösungen geprüft werden. Die Versuche von Sabatier[1]) und Settegast[1]) eignen sich dazu nicht vollständig, da sie auf ein Spektralgebiet sich beziehen, welches von meinen hochverdünnten Lösungen praktisch total durchgelassen wurde. Die Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, daß Lichtfilter mit Chromsäurelösungen von verschiedener Konzentration benutzt und die Reaktionsgeschwindigkeit hinter diesen Filtern verglichen wurde.

Wenn das Beer-Lambertsche Gesetz gilt, so ist die Intensität des Lichtes, welches eine Schicht D einer Lösung von Chromsäure von der Konzentration C passiert hat, gleich

$$J_0 = J_1 \cdot m^{CD} \tag{9}$$

Hier bedeutet J_0 die Intensität des auf das Reaktionsgefäß fallenden Lichtes, J_1 die Intensität des auf das Filter auffallenden Lichtes, m ist die molekulare Transparenz, die Konzentration C ist in Molen pro Kubikzentimeter ausgedrückt. (Die Verluste durch Reflexion sind vernachlässigt.) Nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes ist die Reaktionsgeschwindigkeit (wir bezeichnen sie mit Rg) in einem System proportional der Intensität des auf das System fallenden Lichtes J_0. Hieraus ergibt sich durch Kombination je zweier Versuche

$$\lg m = \frac{\lg (Rg_1 / Rg_2)}{D(c_1 - c_2)} \tag{10}$$

1) l. c.

Tabelle 14.

Reaktionsgemenge: { 1 Vol. 0,05 n CrO_3, 1 Vol. $^1/_2$ % Ch_2SO_4, 1 Vol. $^1/_{15}$ n H_2SO_4.

	Lichtfilter Dicke D = 1 cm	ΔC	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ gef.
1	Wasser	11,6	1
2	Chromsäure $C = 4 \cdot 10^{-7}$.	8,5	0,73
3	„ $C = 8 \cdot 10^{-7}$.	6,0	0,52
4	„ $C = 16 \cdot 10^{-7}$.	3,9	0,34

Aus der paarweisen Kombination dieser Versuchsdaten ergeben sich nach der Formel (10) folgende Werte für den molekularen Transparenzkoeffizient m:

Kombination der Gefäße	daraus lg m
1 + 2	$-0{,}033 \cdot 10^7$
1 + 3	$-0{,}036 \cdot 10^7$
1 + 4	$-0{,}030 \cdot 10^7$
2 + 3	$-0{,}033 \cdot 10^7$
2 + 4	$-0{,}028 \cdot 10^7$
3 + 4	$-0{,}023 \cdot 10^7$
im Mittel	$\lg m = -0{,}03 \cdot 10^7$
daraus	$m = 10^{-30000}$

Dieser Wert von m ist die Intensität des Lichtes von der Wellenlänge λ 404, welches ein Mol Chromsäure im gelösten Zustande durchstrahlt hat, bezogen auf die ursprüngliche Intensität dieses Lichtes.

Untersuchung des Reaktionsverlaufs.

Die technische Ausführung der Versuche über den Reaktionsverlauf war die folgende: Das Reaktionsgemisch befand sich in einer 50 cm langen dünnwandigen Röhre von 16 mm Durchmesser, welche parallel der Uviollampe dicht neben der letzteren befestigt war (Fig. 16). Durch die Flüssigkeit wurde während der ganzen Reaktionszeit ein dauernder langsamer Strom von Stickstoff durchgeleitet. Von Zeit zu Zeit wurde, ohne die Belichtung zu unterbrechen, 10 ccm der Flüssigkeit mit einer langstieligen Pipette herausgenommen und mit einer ca. $^1/_{120}n$ Natrium-Thiosulfatlösung nach Hinzufügen von überschüssigem Jodkalium titriert. In der Tabelle 15 sind in der

Kolumne C_t gef. die so erhaltenen Konzentrationen der Chromsäure zur Zeit t in Molen pro Kubikzentimeter eingetragen. In der Kolumne C_t ber. sind die nach der Formel (8) berechneten Zahlen eingetragen, wobei für den Ausdruck $\frac{Kq \cdot J_0}{v}$ der Wert 1.25 aus der Anfangsgeschwindigkeit berechnet eingesetzt wurde, für m der Wert $10^{-3.10^5}$ (s. Seite 41), für l der Wert 1.6 (Durchmesser des Gefäßes).[1])

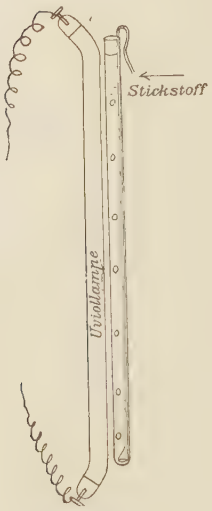

Fig. 16.

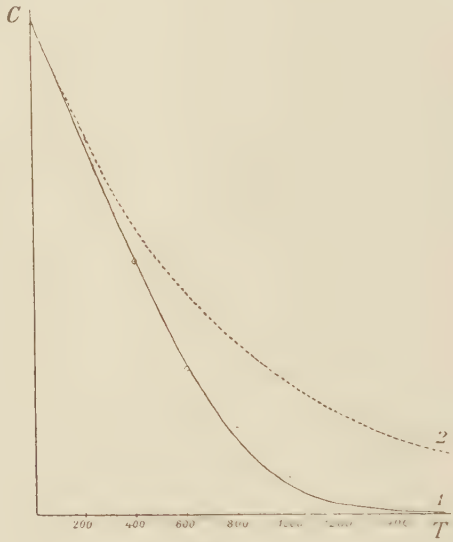

Fig. 17.

Tabelle 15.

Reaktionsgemenge: { 1 Vol. 0,05 CrO_3, 1 Vol. $^1/_2$ % Ch_2SO_4.

t (Minuten)	C_t gef.	C_t ber.
0	$41{,}6 \cdot 10^{-7}$	$41{,}6 \cdot 10^{-7}$
200	$31{,}4 \cdot 10^{-7}$	$31{,}4 \cdot 10^{-7}$
400	$20{,}8 \cdot 10^{-7}$	$21{,}6 \cdot 10^{-7}$
600	$13{,}2 \cdot 10^{-7}$	$12{,}8 \cdot 10^{-7}$
800	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$
1000	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$

1) Wohl ist der Lichtweg l bei Anwendung von zylindrischen Gefäßen nicht für jeden Strahl gleich. Eine geometrische Durchrechnung des Ganges der verschiedenen Strahlen von verschiedener Intensität in zylindrischen Gefäßen zeigt, daß in erster Annäherung man einen mittleren Strahlenweg annehmen kann, der sich nur wenig von dem Durchmesser des zylindrischen Gefäßes unterscheidet.

Die Übereinstimmung ist eine sehr gute.

In der Figur 17 ist die Kurve 1 nach der Formel (7) Seite 37 berechnet. Kurve 2 ist die einer anaktinischen Reaktion erster Ordnung, mit Kreisen sind die Werte C_t gef. aus der Tabelle 15 eingetragen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der theoretische Verlauf einer photochemischen Reaktion mit einem lichtempfindlichen Stoffe unter Berücksichtigung der Abnahme der Absorption mit dem Fortschritte der Reaktion berechnet.

2. Es wurden die für die Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure gemachten Voraussetzungen geprüft.

3. Es wurde der Reaktionsverlauf der Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure experimentell untersucht und innerhalb der Versuchsfehler als übereinstimmend mit der Theorie gefunden.

Teil III.

Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktionen.

Es ist vielfach früher die Ansicht ausgesprochen worden, daß das Licht nur katalytisch eine auch im Dunkeln langsam verlaufende Reaktion beschleunigt. Indes mehren sich seit einiger Zeit die Gründe dafür, daß der „Mechanismus" der Lichtreaktionen sich wesentlich von dem der freiwillig im Dunkeln verlaufenden unterscheidet. Für diese spezifische Wirkung des Lichtes sprechen nicht nur theoretische Gründe, sondern auch die überaus zahlreichen experimentell bekannten Fälle, wo im Licht ganz andere Endprodukte entstehen, als im Dunkeln.[1])

Ein fernerer Grund für die Annahme, daß lichtempfindliche Reaktionen sich wesentlich von den im Dunkeln verlaufenden unterscheiden, liegt in der großen Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Während bei anaktinischen Reaktionen die sehr allgemeine Beziehung besteht, daß der Temperaturkoeffizient für je 10^0 Temperaturerhöhung den Wert 2—3 hat, scheint bei photochemischen

1) Vergl. z. B. die Bemerkung auf Seite 79: Richter-Anschütz, Organ. Chemie. **I.** (9. Aufl. 1900).

Reaktionen ein, ebenso allgemeines, Gesetz zu bestehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei 10° Temperaturerhöhung höchstens im Verhältnis von 1 zu 1,4 sich ändert.

Es sind leider nur sehr wenige photochemische Vorgänge bei verschiedenen Temperaturen quantitativ untersucht. In der Literatur habe ich folgende Beispiele gefunden:

Reaktion zwischen Oxalsäure und Eisenchlorid.[1])

Umsatz bei 33° = 5,65 bei 3° = 5,55	daraus $\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1{,}007$
Umsatz bei 44° = 13,65 bei 4° = 13,25	$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1{,}007$
Umsatz bei 35° = 14,35 bei 5° = 12,1	$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1{,}058$
Im Mittel	$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \mathbf{1{,}024}$

Umwandlung von Styrol in das metamere Metastyrol.[2])

Umsatz bei 35° = 0,103 bei 3° = 0,040	daraus $\frac{K_{T+10}}{K_T} = \mathbf{1{,}34}$

Reaktion zwischen Oxalsäure und Quecksilberchlorid.[3])

Umsatz bei	daraus $\frac{K_{T+10}}{K_T}$
0° = 100 8° = 105,3	1,07
8° = 105,3 15° = 111,2	1,09
15° = 111,2 25° = 125,0	1,12
25° = 125,0 30° = 139	1,07
30° = 139 40° = 177	1,27
40° = 177 48° = 209	1,23
48° = 209 60° = 304	1,36
60° = 304 80° = 506	1,28
im Mittel	**1,19**

1) Lemoine, Ann. Chim. Phys. [VII.] **6.** 448, 1855.
2) Lemoine, Compt. Rend. **129.** 717, 1899.
3) Eder-Valenta, Beiträge z. Photochemie. 1904. II. 11.

Umwandlung von Antracen in Diantracen.[1])

Reduzierte Geschwindigkeit	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
bei $154^0 = 21{,}0$	
bei $167^0 = 26{,}9$	**1,21**

Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff.[2])

Geschwindigkeit		$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
bei $11^0 = 22$	}	1,18
$30{,}5^0 = 31$	}	1,15
$46^0 = 38$	}	1,30
$60^0 = 56$		
	im Mittel	**1,21**

Zersetzung der Bromsilbergelatine.

1. Nach den Versuchen von Lumière:[3])

Geschwindigkeit bei	$\frac{K_{T+10}}{E_T}$
$+ 20^0 = 350—400$	
$- 190^0 = 1$	**1,03**

2. Nach den Versuchen von Schellen:[4])

Empfindlichkeit bei	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
$- 32^0 = 0{,}663$	
$+ 90^0 = 0{,}664$	**1,00**

Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin.[5])

Umsatz bei	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
$60—70^0 = 9{,}8$	
$20—25^0 = 7{,}6$	**1,04**

1) Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **51.** p. 319.

2) Bevan, Proc. Camb. Phil. Soc. V. **12.** p. 398. Da bei Temperaturerhöhung auch die Dampftension des Wassers erhöht wird, also die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert wird, so ist der Temperaturkoeffizient in der Tat noch kleiner.

3) Lumière, Compt. Rend. **128.** 359.

4) Precht, Archiv f. wiss. Phot. **1.** p. 58.

5) Eigene Versuche.

Die Werte von $\frac{K_{T+10}}{K_T}$ sind in der Tabelle 16 zum besseren Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 16.

Reaktion	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
Oxalsäure + Eisenchlorid	1,02
Styrol ⟶ Metastyrol	1,34
Oxalsäure + Quecksilberchlorid . . .	1,19
Antracen ⟶ Diantracen	1,21
Chlor + Wasserstoff	1,21
Bromsilbergelatine (Lumière) . . .	1,03
„ „ (Schellen) . . .	1,00
Chromsäure + Chinin	1,04
Im Durchschnitt	1,13

Vor einigen Jahren hat Ostwald die Vermutung ausgesprochen, daß die photochemischen Reaktionen denselben Charakter tragen, wie die anaktinischen bei sehr hoher Temperatur. Die vorstehenden Ausführungen bestätigen diese Analogie, da doch, wie bekannt, der Temperaturkoeffizient der anaktinischen Reaktionen im allgemeinen mit der Temperatur abnimmt und bei sehr hohen Temperaturen gegen 1 zu konvergieren scheint. Da auch der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktionen sehr nahe zu 1 im allgemeinen ist, so scheint es, daß auch in dieser Hinsicht die Ostwaldsche Vermutung bestätigt wird.

Auf die zahlreichen scheinbaren Ausnahmen von der Ostwaldschen Vermutung will ich hier nicht näher eingehen, indes darf nicht vergessen werden, daß bei zahlreichen photochemischen Vorgängen wir nicht die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion, sondern einer komplizierten Reaktionsfolge messen. In diesem Sinne bilden die Ausführungen von Kanitz[1]) keinen Widerspruch gegen den allgemeinen Satz, daß der Temperaturkoeffizient rein photochemischer Reaktionen klein ist. Kanitz findet, daß der Temperaturkoeffizient der Kohlendioxydassimilation zwischen 2 und 3 liegt, doch spielen gerade bei diesem Vorgang verschiedene Neben-

1) Kanitz, Zeitschr. f. Elektroch. 1905. Nr. 42.

reaktionen, wie Diffusion, anaktinische Vorgänge usw. sicher eine große Rolle.

Zusammenfassung.

Es wurde die allgemeine Regel aufgefunden, daß der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen im Gegensatz zu dem der anaktinischen Vorgänge sehr klein ist.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institute von Prof. Ostwald in Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Subdirektor Prof. Luther für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielfachen Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Vita.

Ich, Emanuel Goldberg, mosaischer Konfession, bin geboren in Moskau am 19. August 1881 (a. S.) als Sohn des Stabsarztes Dr. G. Goldberg. Vom Jahre 1891 ab besuchte ich daselbst das klassische Gymnasium, welches ich im Jahre 1899 mit Reifezeugnis und silberner Medaille beendigt habe.

Im Herbst 1899 trat ich in die Moskauer Universität ein. Im Jahre 1900 habe ich mit Privatdozent A. Speranski die Elektrolyse in organischen Lösungsmitteln untersucht. Der wissenschaftliche Teil dieser Untersuchung wurde in dem Journal der russischen phys.-chemischen Ges. 1900 veröffentlicht. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden durch mich später auch technisch verwertet. Im Sommer 1900 arbeitete ich bei Prof. Lossen in Königsberg i. Pr., im Jahre 1901 im physikalisch-chemischen Institut von Prof. W. Ostwald und verfaßte hier die Arbeit: „Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen“ (Zeitschr. für phys. Chemie 41, p. 1). Im Winter 1902/1903 habe ich mich im physikalisch-chemischen Institute von Prof. W. Nernst mit Ausarbeitung eines Verzinkungsverfahrens beschäftigt. Im Jahre 1904 legte ich an der Universität Moskau das naturwissenschaftliche Staatsexamen ab und erhielt ein Diplom ersten Grades. Im Herbst 1904 trat ich in die Leipziger Universität ein.